

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Electricidad y Electrónica



TESIS DOCTORAL

Termorremanencia en materiales ferrimagnéticos tipo M

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Gabriel Zato Recellado

DIRECTOR:

Aurelio Martín Blanco

Madrid, 2015

TP
1984
034

José Gabriel Zato Recellado



* 5 3 0 9 8 6 3 1 9 5 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-03490-7

TERMORREMANENCIA EN MATERIALES FERRIMAGNETICOS TIPO M

Departamento de Magnetismo
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



Colección Tesis Doctorales. Nº

34/84

© José Gabriel Zato Recellado
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-4031-1984

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FISICAS
PRESENTA

JOSE ZATO RECELLADO

TERMOEREMANENCIA EN MATERIALES FERRIMAGNETICOS TIPO II

DIRECTOR: AURELIO MARTIN BLANCO
PROFESOR DE INVESTIGACION DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA FUNDAMENTAL
1981

A Lola y Víctor

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido llevado a cabo en los laboratorios de la Unidad Estructural de Magnetismo del Instituto de Física de Materiales del C.E.N.F.A. "Leonardo Torres Quevedo", perteneciente al C.S.I.C.

Fué realizado bajo la dirección del Profesor de Investigación Dr. D. Aurelio Martín Blanco, a quien debo agradecer su constante apoyo y estímulo, así como la esmerada minuciosidad de su crítica en las diferentes etapas de la realización de esta tesis.

Agradecimiento que quiero hacer extensivo, por un lado, a la dirección del Instituto por las facilidades otorgadas para el uso de las instalaciones y, por otro, a cuantas personas del C.S.I.C. me brindaron de alguna manera su colaboración, en particular al Dr. D. Francisco Carmona por el interés y aprecio demostrados por la marcha del presente trabajo y a D^a Narcisa Pinto por su esmerada mecanografía.

Finalmente quiero dejar constancia de mi gratitud hacia el Catedrático Dr. D. Antonio Hernando, ponente de esta tesis, con quien me inicié en la investigación en Magnetismo y al Profesor Dr. D. Salvador Velayos, bajo cuya égida ha continuado hasta hoy día la mejor tradición en la investigación experimental de la Física en España y de cuya escuela me considero un entusiasta aprendiz.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1. Estructura de los materiales ferrimagnéticos tipo M	2
1.2. Conjuntos de pequeñas partículas de ferrita de Ba	8
1.3. Tamaño de partícula y campo coercitivo	11
1.4. Fluctuaciones térmicas: superparamagnetismo	15
2. TERMORREMANENCIA	18
2.1. Mecanismos de imanación termorremanente	19
2.2. Otras consideraciones fenomenológicas sobre MTR	27
3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	30
4. TECNICAS EXPERIMENTALES	33
4.1. Instalaciones para ensayos de MTR	33
4.1.1. Instalación elemental con horno convencional (IEHC)..	33
4.1.2. Instalación específica horno-solenoides (IES)	
para producción de MTR	35
4.2. Sistemas de medidas magnéticas	41
4.2.1. Medidas de imanación remanente	41
4.2.2. Medidas de H_{ci} con magnetómetro de muestra	
vibrante (M.M.V.)	46
5. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MUESTRAS	48
5.1. Materiales y condiciones de obtención	51
5.2. Caracterización y utilización específica de las muestras ...	53

	<u>Fág.</u>
6. ENSAYOS PREVIOS. PRIMEROS RESULTADOS	55
6.1. Ensayos previos con la instalación (IEHC)	55
6.2. Primeros ensayos con la instalación (IEHS)	61
6.3. Discusión de resultados y conclusiones	64
7. RESULTADOS EXPERIMENTALES	67
7.1. Variación de M_R con la temperatura a campo constante	68
7.2. Variación de M_T con el campo aplicado	71
7.3. Transición de fase con autoinversión de M_t	73
7.4. Influencia en la MTR del empaquetamiento, tamaño de partícula y estequiometría	85
7.4.1. Variación de M_T con el tamaño de partícula	86
7.4.2. Variación de M_t con el tamaño de partícula y estequiometría	95
7.5. Temperatura de Curie T_c de la ferrita de Ba	97
8. INTERPRETACION DE RESULTADOS Y DISCUSION: CONCLUSIONES	102
8.1. Imanación termorremanente M_T : Transición de fase SP-MD	102
8.2. Autoinversión de M_t : Modelo de los mecanismos de MTR	104
8.3. Conclusiones	114
APENDICE I. RELACION ENTRE TAMAÑO DE PARTICULA Y H_{ci} EN $Fe_{12}O_{19}Ba$..	116
APENDICE II. ELABORACION DE DATOS PARA LA PROGRAMACION Y CALCULO DE M_R	119
APENDICE III. LEY DE VARIACION DE LA SEÑAL CON EL RADIO DE LA BOBINA DE MEDIDA	125
APENDICE IV. EL PROBLEMA DEL CAMPO COMPENSADOR	126
BIBLIOGRAFIA	129

1. INTRODUCCION

El interés por el estudio de la termorremanencia, es decir, imañación remanente inducida en el proceso de enfriamiento de un material ferro o ferrimagnético, desde temperaturas superiores a un valor crítico, en presencia de un campo magnético débil, se justifica por sus múltiples aplicaciones.

Es conocida, en primer lugar, su contribución a la Geofísica. Así, mediante la imañación termorremanente (MTR) de las rocas de la litosfera podemos obtener información acerca del movimiento de los estratos de la misma, conocidas las direcciones e intensidades de los campos magnéticos terrestres en diferentes eras geológicas (Paleomagnetismo). Asimismo, puede obtenerse información sobre la cosmología de nuestro sistema solar, mediante la MTR de los meteoritos, restos de rocas lunares, etc. Por último, podemos utilizar la MTR de las rocas para el estudio de las fluctuaciones del campo magnético terrestre en dirección e intensidad.

En segundo lugar, la MTR tiene aplicaciones a la Arqueología en el campo de los fechados arqueológicos, como es el caso de algunos ladrillos y crisoles romanos que presentan MTR debido a su contenido en hematites α - Fe_2O_3 .

En tercer lugar, son de destacar las numerosas aplicaciones de la MTR a los mecanismos de grabación de memorias permanentes, siendo cada vez mayores las expectativas de aplicación de las técnicas de registro termorremanente, en particular, en procesos de almacenamiento con alta densidad de información y para la copia de cintas; todo lo cual, precisamente, otorga a la MTR un mayor grado de interés y actualidad.

La selección de materiales para el estudio de la MTR depende lógicamente de su aplicación. En el caso de materiales para registro termorremanente deben tenerse en cuenta factores tales como la constante de Faraday, que debe ser alta, y la temperatura crítica de registro que debe ser algunos

pocos cientos de grados por encima de la temperatura ambiente. Son precisamente estas razones de tipo práctico las que han hecho dirigir las investigaciones, hasta la fecha, hacia materiales tales como el MnBi o el CrO_2 fundamentalmente.

Señalemos por último, la nada desdeñable aportación que el comportamiento termorremanente de un determinado material puede suministrar para el conocimiento más profundo de las propiedades intrínsecas básicas del mismo.

Siendo los materiales ferrimagnéticos tipo M aquellos en los que hemos centrado nuestra atención para el estudio de la MTR, dedicamos parte de esta introducción a la descripción de algunos tópicos pertinentes en relación con su estructura y propiedades magnéticas intrínsecas.

1.1. Estructura de los materiales ferrimagnéticos tipo M

La estructura cristalina de las ferritas hexagonales (1), tipo M, es isomorfa con la de la magnetoplumbita. La celda unidad consta de dos moléculas de $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$), dispuestas por bloques S y R, de acuerdo con la secuencia SRS^+R^+ ; donde S^+ y R^+ son los bloques S y R girados 180° alrededor del eje hexagonal $[0001]$, el cual es perpendicular a las capas de O^{-2} que, con empaquetamiento cerrado, forman los mencionados bloques.

Adelsköld (2) ha señalado la isomorfía del bloque S, resultante del empaquetamiento cúbico cerrado de las capas de oxígeno, con la configuración de los iones en la red de la espinela Al_2MgO_4 ; de modo que podemos ver los materiales ferrimagnéticos tipo M como secuencias de bloques espinela S y S^+ con bloques R y R^+ intercalados; en donde un bloque R está formado por tres capas de O^{-2} empaquetados hexagonalmente, con un catión Ba^{+2} o Sr^{+2} empujado en la capa central sustituyendo a un O^{-2} . En la Fig. 1.1 puede observarse dicha disposición de bloques.

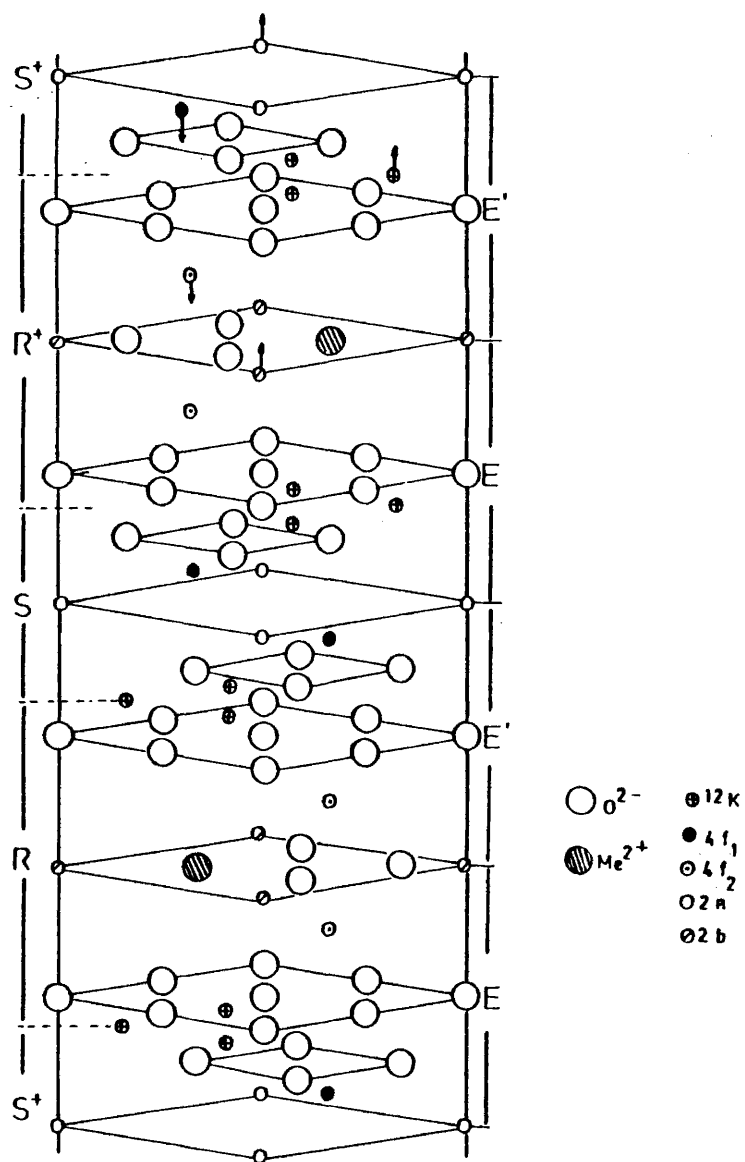


Fig. 1.1.- Estructura de los materiales ferrimagnéticos tipo M

El plano de la capa que contiene el Ba^{+2} opera a modo de un espejo plano, de forma que esta estructura puede verse también como un conjunto formado por dos bloques espinela, que designaremos por E y E', con cuatro capas de O^{-2} cada uno, separados por una capa exagonal que contiene el Ba^{+2} .

Los iones Fe^{+3} , que están localizados en los lugares intersticiales de la estructura, con el fin de alcanzar la máxima estabilidad en ella, tienden a rodearse del máximo número posible de iones O^{-2} (número de coordinación de Goldschmidt), el cual viene determinado, en sus valores extremos, por la relación del radio de los iones $r(Fe^{+3})/r(O^{-2}) = 0.43$, que según la Tabla I corresponde a los números 4 y 6, con una disposición de O^{-2} en los vértices del tetraedro u octaedro.

TABLA I

<u>Relación de radios</u>	<u>Nº de coordinación</u>	<u>Disposición geométrica</u>
1	12	Empaquetamiento compacto
1 - 0,732	8	Vértices del cubo
0,732 - 0,414	6	Vértices del octaedro
0,414 - 0,22	4	Vértices del tetraedro
0,732 - 0,414	4	Vértices del cuadrado
0,22 - 0,15	3	Vértices del triángulo
0,15	2	Lineal

De hecho, existen en efecto iones Fe^{+3} ubicados en las cavidades tetraédricas y octaédricas de la estructura en bloques espinela con cuatro capas de O^{-2} , junto con iones Fe^{+3} localizados en la capa exagonal que contiene Ba^{+2} , los cuales están ubicados en el interior de una bipirámide trigonal, formada igualmente por O^{-2} dispuestos en los vértices y con número de coordinación anormal 5. Dichos Fe^{+3} no están situados exactamente en el centro de la bipirámide trigonal, sino que ocupan estadísticamente dos posiciones separadas 0,156 Å de la posición central, según la dirección del eje [0001], como ha podido observar Townes (3).

La orientación de los spines de los Fe^{+3} en las subredes fué propuesta por Gorter (4) y resulta ser paralela (+) o antiparalela (-) al eje + c de la celda exagonal, según puede verse en la Tabla II. Puesto que cada Fe^{+3} aporta cinco magnetones de Bohr a 0°K, tenemos, de acuerdo con la disposición indicada, 20 magnetones de Bohr por fórmula unidad.

Diversos estudios sobre la estructura de los materiales ferrimagnéticos tipo M han sido realizados mediante técnicas de espectroscopia Mössbauer, resonancia magnética nuclear y difracción de neutrones. Tales estudios están encaminados a ahondar en la correlación, entre los parámetros magnéticos macroscópicos y las propiedades intrínsecas básicas de estos materiales.

El espectro de absorción Mössbauer ^{57}Fe , en la ferrita de Bario, a la temperatura ambiente, puede descomponerse en cinco sextetos correspondientes a las cinco subredes reseñadas en la Tabla II, con spines orientados según el eje [0001] perpendicular a los planos del enrejado en capas de iones de oxígeno.

TABLA II

Subred	Coordinación	Bloque	Nº iones por celda	Spin	H_{hf} (KG)	$H_{II} - H_I$ (KG)
12 K	octaédrica	S-R	6	+	510	- 9
4 f_1	tetraédrica	S	2	-	526	- 2
4 f_2	octaédrica	R	2	-	555	+10
2 a	octaédrica	S	1	+	551	+14
2 b	bipiramidal (5)	R	1	+	429	+ 9

Dicho espectro Mössbauer ha permitido deducir la dependencia con la temperatura de los campos magnéticos hiperfinos (H_{hf}) relativos a los iones Fe^{+3} en las cinco subredes de la ferrita de Ba (5); encontrando que, en con-

traste con las otras subredes, el campo magnético hiperfino relativo a la subred 12 K decrece rápidamente al aumentar la temperatura. Ahora bien, dada la proporcionalidad existente entre el H_{hf} y el momento magnético atómico y conocida la distribución de cationes y orientación de spines, anteriormente reseñada en la Tabla II, ello permite predecir la dependencia de la imanación de saturación con la temperatura; resultando así una buena concordancia entre las medidas experimentales y los valores calculados de los campos magnéticos hiperfinos (6), en contraste con los cálculos realizados por Van Loef y Van Groenon (7) usando la aproximación teórica del campo molecular de Weiss.

Por todo lo cual, la peculiar variación, prácticamente lineal, de la imanación de saturación con la temperatura en $BaFe_{12}O_{19}$ es atribuida al acusado decrecimiento de la imanación de la subred 12 K donde están localizados 6 de los 12 iones Fe^{+3} . Dicho decrecimiento puede ser explicado, fundamentalmente, teniendo en cuenta que la subred 12 K está sometida a una fuerte interacción con la subred 2b acoplada ferromagnéticamente, y en alguna medida (8), por la interacción 12K - 2a y la de los propios iones de la subred 12K, todos con ordenamiento ferromagnético, además de las interacciones orientadoras de las subredes 4f₁ y 4f₂ con spines antiparalelos a 12K; resultando la interacción 12K - 2b como máxima responsable de la acusada variación con la temperatura de la imanación de la subred 12K.

El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) ofrece frente al de Mössbauer la ventaja de ser más sencillo y de mayor resolución, pero el inconveniente de ser únicamente efectivo para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Usando técnicas RMN, Streever (9) ha medido los campos magnéticos hiperfinos para las cinco subredes a 4.2 °K, obteniendo un satisfactorio acuerdo con los valores deducidos por espectroscopía Mössbauer. Los valores se dan en la Tabla II, donde también se señalan las diferencias entre los campos dipolares, según que la imanación sea paralela o perpendicular respectivamente al eje [0001].

Mediante sustituciones de los cationes férricos por otros, tales como Al^{+3} , Ga^{+3} , etc. y dado el carácter selectivo de la ubicación de cada ión, como consecuencia del diferente radio iónico, Albanese (5) y otros han podido estudiar con mayor profundidad, por espectroscopía Mössbauer, las interacciones entre diferentes subredes. Así, mediante la sustitución de Fe^{+3} por Al^{+3} o Ga^{+3} han puesto de manifiesto una fuerte perturbación en las interacciones magnéticas que conduce a la destrucción del ordenamiento magnético coaxial y a la formación de configuraciones de spines inclinados (canting)

Por otra parte, mediante difracción de neutrones (10), ha sido estudiado el efecto que tiene la sustitución de Fe^{+3} por In^{+3} sobre la configuración de spines en la ferrita de Bario. Los resultados obtenidos han podido ser interpretados si se supone dividida la celda unidad, tomando como referencia la capa exagonal que contiene los iones Ba^{+2} , en dos bloques E y E'; en los cuales, los momentos magnéticos de los Fe^{+3} dentro de un mismo bloque se suponen colineales, pero la dirección de la imanación resultante de cada bloque cambia alternativamente a uno y otro lado del eje exagonal, formando un ángulo $\pm \theta$ con dicho eje. Resulta así, una configuración angular de la imanación (canting) de los bloques, la cual se explica considerando que los iones In^{+3} sustituyen preferentemente los Fe^{+3} de la red trigonal 2b, lo que debilita el principal acoplamiento de canje en las capas exagonales que separan dos bloques espinales adyacentes E y E'; por lo que el canje antisimétrico entre iones localizados a ambos lados de dicha capa se hace significativo, y en consecuencia, la configuración coaxial se transforma en un "canting" de la imanación de bloques.

Vamos a finalizar estas notas, acerca de la influencia que en las ferritas tipo M tienen algunas ubicaciones estructurales sobre determinados parámetros magnéticos macroscópicos, señalando el caso de los iones Fe^{+3} con ubicación 2b trigonal junto con los iones localizados en 12K como principales responsables de la fuerte anisotropía uniaxial magnetocristalina.

1.2. Conjuntos de pequeñas partículas de ferrita de Ba

En las partículas de ferrita de Ba, cuya estructura uniaxial hexagonal hemos descrito anteriormente, la energía de anisotropía por unidad de volumen viene dada por la relación

$$E_k = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

donde θ es el ángulo formado por el eje fácil c y el vector M .

Si consideramos las partículas libres de imperfecciones, con lo cual la energía de tensiones internas es despreciable frente a la energía debida a la anisotropía magnetocristalina, y dado que K_2 puede considerarse despreciable frente a K_1 , la energía de anisotropía en la ferrita de Ba puede ser bien representada por la expresión:

$$E_k = K \sin^2 \theta \quad [1-1]$$

Si aplicamos un campo H que forma con la dirección de fácil imanación c un ángulo ψ , como se muestra en la Fig. 1.2, la energía por unidad de volumen valdrá:

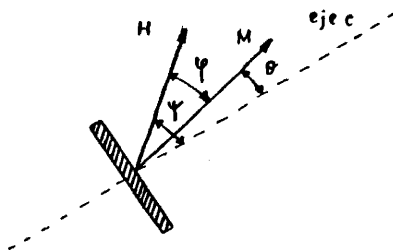


Fig. 1.2

$$E = E_k - H M_s \cos(\psi - \theta) = K \sin^2 \theta - H M_s \cos(\psi - \theta) \quad [1-2]$$

En el caso particular $\psi = \frac{\pi}{2}$, cuando H se aplica en una dirección de imanación difícil, las condiciones: $\partial E / \partial \theta = 0$, $\partial^2 E / \partial \theta^2 > 0$; esto es, mínima energía total, vendrá determinada por el ángulo φ tal que:

$$\cos \varphi = H M_s / 2K$$

Por otra parte, dado que $\cos \varphi = M/M_s$, resulta

$$H = 2K/M_s^2 \quad [1 - 3]$$

y puesto que la energía de anisotropía viene definida como la energía almacenada en el cristal cuando está imanado a saturación en una dirección difícil, el campo de anisotropía magnetocristalina H_k puede deducirse de [1 - 3] haciendo $M = M_s$ y vale:

$$H_k = 2K/M_s \quad [1 - 4]$$

Ahora bien, dada la forma laminar que las partículas de ferrita de Ba pueden presentar, con una relación diámetro-altura que en determinados casos alcanza el valor 10/1, y puesto que esta anisotropía de forma, como muestra la Fig. 1.2, es opuesta a la magnetocristalina, podemos expresar el campo de anisotropía total H_A como

$$H_A = 2K/M_s - 4\pi M_s$$

En un conjunto de partículas monodominio, no interactuantes y orientadas al azar, el modelo de Stoner y Wohlfarth (11) predice un campo coercitivo

$$H_{ci} = 0.48 H_A = 0.48 (2K/M_s - 4\pi M_s) \quad [1 - 5]$$

y un valor para la imanación remanente

$$M_r = M_s/2 \quad [1 - 6]$$

Para el caso concreto de la ferrita de Ba, los valores de M_s y K a temperatura ambiente valen: $M_s = 370$ G, $K = 3 \times 10^6$ erg/cm³ según unas primeras medidas realizadas por J.J. Went y G.W. Rathenau (1); y $M_s = 380$ G, $K = 3.3 \times 10^6$ erg/cm³ reseñados por J. Smit (12). Todos los valores anterior-

mente apuntados han sido obtenidos con monocristales. De medidas sobre muestras policristalinas de ferrita de Ba, preparadas mediante técnicas adecuadas de precipitación química, con distribución al azar, A. Martín Blanco (13) ha obtenido el valor $K = 3.38 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$.

Para estos valores de M_s y K , y de acuerdo con la relación [1-5] cabe esperar campos coercitivos del orden de $6 \times 10^3 \text{ Oe.}$, claramente superiores a los valores convencionales encontrados experimentalmente.

Si se tienen en cuenta las interacciones, para conjuntos de pequeñas partículas donde la anisotropía es fundamentalmente de forma, la variación del H_{ci} con el empaquetamiento p viene dada por la relación teórica propuesta por Néel (14)

$$H_{ci}(p) = H_{ci}(0) (1 - p) \quad [1 - 6]$$

Para el mismo caso de anisotropía de forma, en un estudio fenomenológico desarrollado por A. Martín Blanco y F. Carmona (15) se propone la relación

$$H_{ci}(p) = H_{ci}(0) - \Lambda p / (1 - p), \text{ con } \Lambda = \lambda H_k \quad [1 - 7]$$

que se ajusta mejor a los resultados experimentales de diversos autores y donde λ es un parámetro adimensional menor que la unidad.

Cuando la anisotropía dominante, caso de la ferrita de Ba, es la magnetocristalina, los mismos autores encuentran la expresión:

$$H_{ci}(p) = H_{ci}(1) + \Lambda' (1 - p)/p \quad [1 - 8]$$

que resulta análoga a la [1 - 7] si se sustituye el empaquetamiento p por la prosidad $(1 - p)$.

1.3. Tamaño de partícula y campo coercitivo

Los altos valores teóricos del campo coercitivo, del orden de $6 \cdot 10^3$ Oe, deducidos anteriormente para la ferrita de bario a partir de la relación [1 - 5], así como el valor $M_r = M_s/2$ [1 - 6], corresponden a un comportamiento monodominio, es decir, imanación uniforme de las partículas, donde los cambios de imanación tienen lugar exclusivamente mediante un mecanismo de rotación al unísono, para lo cual no deben subsistir dominios de Weiss. Esta condición se cumple cuando el tamaño de las partículas monocristalinas tiene un valor crítico, por ejemplo, en el caso de partículas esféricas, este diámetro D_c vale (1)

$$D_c = 9 \sigma_w / 2\pi M_s^2 \quad [1 - 9]$$

donde σ_w , que es la energía por unidad de superficie de pared-frontera, viene dada (16) por:

$$\sigma_w = (2 k T_c K / \bar{a})^{1/2} \quad [1 - 10]$$

siendo $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/°K la constante de Boltzmann, $T_c = 723^\circ K$ la temperatura de Curie de la ferrita de bario, y \bar{a} la distancia media entre iones vecinos situados en dos lugares equivalentes de la red. Para una estructura espinela, las distancias entre primeros vecinos AA y BB que ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente (17) son: $V_{AA} = 0.432 a$ y $V_{BB} = 0.353 a$, donde a es la constante de red, que para la ferrita de bario vale $a = 5.88 \text{ \AA}$. Por lo cual, tenemos finalmente un valor $\bar{a} = 2.3 \text{ \AA}$.

A partir de [1 - 9] y [1 - 10], sustituyendo los valores reseñados anteriormente, así como los detallados en el epígrafe 1.2 para M_s y K , resulta para la ferrita de bario un valor del diámetro crítico $D_c = 0.53 \mu$ en buen acuerdo con los resultados obtenidos por Shirk y otros, al estudiar la variación de H_{ci} con D , los cuales se comentan en el Apéndice I.

Cuando el tamaño de partícula sea mayor que el diámetro crítico, la partícula tendrá, en general, un comportamiento multidominio, y en los procesos de imanación aparecerán desplazamientos de pared que dan lugar a más bajos campos coercitivos H_{ci} .

Respecto a la variación de H_{ci} con el tamaño de partícula L , se ha encontrado experimentalmente, para una extensa gama de materiales ferromagnéticos, que la coercitividad H_{ci} de pequeñas partículas varía proporcionalmente con $1/L$, como puede verse en un trabajo clásico de Wohlfarth (18). Una primera tentativa de Kittel (19) para explicar esta dependencia fué posteriormente invalidada por Néel (20) y Rowlands (21) en 1956.

En un más reciente estudio teórico desarrollado en 1976 por G. Rowlands (22) se dá un sencillo criterio para determinar la variación de H_{ci} con L , obteniendo, para partículas suficientemente pequeñas, la relación siguiente:

$$H_{ci} = (4\gamma a / b^2)^{1/2} L^{-1/2} - a M_s / b \quad [1 - 11]$$

donde a y b son parámetros que dependen de las particularidades de los dominios invertidos y forma de las partículas, y γ es la energía de pared.

La relación [1 - 11], que expresa una variación lineal de H_{ci} con $1/L^{1/2}$, dá valores de $H_{ci} < 0$ para partículas más grandes, lo cual significa que, en ellas, los dominios invertidos son energéticamente favorables aún sin aplicar campo externo alguno, justificándose así que para dichas partículas no se cumple la relación [1 - 6].

En estas partículas, lo suficientemente grandes como para que aparezcan dominios invertidos sin la aplicación de un campo externo, se obtiene la relación siguiente:

$$H_{ci} = (27 \gamma^2 a / 16 b^3 M_s)^{1/3} L^{-2/3} - a M_s / b \quad [1 - 12]$$

la cual expresa una proporcionalidad entre H_{ci} y $1/L^{2/3}$, que resulta plenamente concordante, según hemos podido comprobar, con los resultados experimentales obtenidos para la ferrita de bario por K.J. Sixtus (23) en 1956, y B.T. Shirk (24) en 1971, conforme mostramos en el Apéndice I.

Volviendo al diámetro crítico D_c , queremos también señalar su variación con la temperatura. Dado que G_w varía con la imanación M_s y constante de anisotropía K según la relación (16):

$$G_w \sim M_s K^{1/2}$$

y de acuerdo con la expresión [1 - 9], la variación de D_c vendrá determinada por la variación con T de $K^{1/2}/M_s$, es decir:

$$D_c \sim K^{1/2} / M_s \quad [1 - 13]$$

Así pues, al crecer la temperatura, cuando $K^{1/2} / M_s$ aumente por el hecho de disminuir más lentamente K que M_s^2 , el diámetro crítico crecerá, y las partículas que a temperatura ambiente eran multidominios pasarán a comportarse como monodominios. Esto sucede en la ferrita de bario, puesto que $K^{1/2} / M_s$ crece al aumentar la temperatura (1) hasta valores de $T \approx 440^\circ\text{C}$, donde presenta un valor máximo. Sin embargo, existen numerosos casos donde K disminuye más rápidamente que M_s^2 , por lo cual $K^{1/2} / M_s$ y en consecuencia D_c disminuye al aumentar T , haciéndose monodominios partículas que tenían un tamaño inferior al crítico. Este es el caso en la ferrita de bario para temperaturas $T \geq 440^\circ\text{C}$.

Por último, y en relación con H_{ci} y tamaño de partícula L para una muestra real constituida por un conjunto de pequeñas partículas, quisiéramos hacer algunas otras consideraciones generales:

- 1.- Cuando el material de ferrita es obtenido a altas temperaturas, que dan lugar a un fuerte crecimiento de los cristales, con tamaños de grano

$10^2 - 10^3$ veces D_c , al pulverizar el material las partículas resultantes serán prácticamente monocristalinas, y para ellas tendrá sentido el aplicar el criterio de un tamaño crítico D_c ; si bien, los posibles defectos, como ligeras desviaciones de la estequiometría y tensiones creadas durante el proceso de molienda, pueden modificar la energía de pared σ_w y por tanto el valor de D_c y M_r .

Ahora bien, si mediante técnicas muy específicas (25) (26) la formación del material tiene lugar a temperaturas relativamente bajas $800 - 900^\circ\text{C}$, no existe un gran crecimiento de los cristales, resultando un tamaño de grano del orden de D_c , obteniendo así los más altos valores para H_{ci} . Cuando este material se quebrante o posteriormente se pulverice, en un proceso no muy intensivo de molienda, las partículas así obtenidas estarán constituidas, en general, por muchos granos o cristales; por lo cual, el tamaño de partícula L poco tendrá que ver en este caso con los criterios anteriormente expuestos acerca de D_c y la variación de H_{ci} con L . Los valores de H_{ci} estarán en este caso más bien en función del tamaño de grano.

2.- Por otra parte, en una muestra real existirá siempre una distribución estadística de tamaños que vendrá caracterizada, no sólo por el correspondiente parámetro de centralización o diámetro medio de partícula atribuido a la muestra, sino también, por la dispersión o desviación típica. Esto constituye una de las justificaciones dadas al hecho de que los valores experimentales de H_{ci} resulten muy inferiores al valor teórico, aún para el caso en que la muestra se someta a un proceso de molienda lo suficientemente intenso como para alcanzar un diámetro crítico D_c . Precisamente, es en este proceso de molienda intensiva donde resulta una mayor dispersión de tamaños, coexistiendo junto a las partículas monodominio, con tamaño crítico D_c , otras que son multidominios y superparamagnéticas, las cuales presentan mucho más bajos valores de H_{ci} . Así pues, en cierta

medida, H_{ci} da cuenta de los dos parámetros de centralización y dispersión que caracterizan el tamaño efectivo de partícula en la muestra.

1.4. Fluctuaciones térmicas: superparamagnetismo

Vamos a analizar a continuación la acción de la temperatura sobre un conjunto de pequeñas partículas $D \leq D_c$ como las descritas en los apartados 1.2 y 1.3. Para una partícula de volumen V e imanación de saturación $M_s(T)$ a la temperatura T , el momento magnético viene dado por

$$\mu = V M_s(T)$$

Consideremos ahora un conjunto de partículas monodominio no interactuantes (como las representadas en la Fig. 1.2) y supongamos que es $\Psi = 0$, esto es, que la dirección del campo aplicado es normal al plano de la partícula. Para valores de $H < H_k$ el vector μ tiene dos posiciones de equilibrio, separadas por una barrera de energía, en la dirección de fácil imanación perpendicular al plano de la partícula. Para $T > 0$, la agitación térmica hará fluctuar μ alrededor de su posición de equilibrio, existiendo una probabilidad finita de que una partícula salte entre dos posiciones i y j de equilibrio en un pequeño intervalo de tiempo. Brown (27) en un trabajo ya clásico se ha ocupado de evaluar esta probabilidad que viene dada por una expresión

$$w_{ij} = f_{ij} \exp(-\Delta t_i/kT)$$

donde f_{ij} es un factor de frecuencia variable con la temperatura que puede tomarse aproximadamente como la frecuencia de precesión de los momentos magnéticos de las partículas en torno a su posición de equilibrio, y k la constante de Boltzmann.

Si aplicamos un campo $H > H_k$ y posteriormente lo retiramos, para que se produzca un cambio en el sentido del momento magnético de una partícula imanada en la dirección de H , para $T > 0$, deberá ser remontada una

barrera de energía mediante la agitación térmica. Llamando $M_r(0)$ la remanencia para $t = 0$, ésto es, inmediatamente después de retirado H y $M_r(t)$ la remanencia al cabo de un tiempo t , puede escribirse

$$M_r(t) = M_r(0) \exp(-t/\tau_0)$$

$$\text{con } \tau_0^{-1} = 2 f_0 \exp(-KV/kT)$$

donde f_0 es el factor de frecuencia del orden de 10^{-9} s^{-1} .

El comportamiento magnético del conjunto de partículas dependerá por tanto de la relación entre el tiempo de medida y el tiempo de relajación de los momentos magnéticos de las partículas. Cuando $\tau_0 < t'$ (tiempo requerido para la medida) las partículas están siempre en equilibrio termodinámico y son nulos tanto el campo coercitivo H_{ci} como la remanencia M_r , comportándose el conjunto de partículas como un gas de moléculas gigantes paramagnéticas con momento magnético VM_s . Por esta razón, tal comportamiento de equilibrio térmico recibe el nombre de superparamagnetismo, siendo Elmore en 1938 (28) quien lo describió por primera vez y Néel quien apuntó en 1949 (29) que el comportamiento arriba indicado era debido a fluctuaciones térmicas.

Cuando el tiempo de medida $t' = \tau_0$, se alcanza la condición límite para el comportamiento superparamagnético, definiéndose una transición de fase caracterizada por una temperatura crítica T_B , denominada de bloqueo; de manera que: para $T > T_B$ los momentos magnéticos de las partículas fluctúan más rápidamente y por tanto $\tau_0 < t'$, resultando un comportamiento superparamagnético; y para $T < T_B$ los momentos magnéticos de las partículas quedan bloqueados y no pueden moverse fuera de las direcciones establecidas por la anisotropía del material, siendo por tanto monodominios. Cálculos estadísticos dan para tiempos de medida $t' = 10^2 \text{ s}$ una barrera de energía dada por la expresión:

$$KV = 25 k T_B$$

Si el vector μ de las partículas es mucho mayor que un magnetón de Bohr, se puede suponer un comportamiento clásico en el cálculo de la imagnación de equilibrio de un conjunto de partículas superparamagnéticas, esto equivale a asignar a cada μ un ángulo concreto θ que señala su dirección y sentido. Supuesta una distribución de Boltzmann para las energías, tenemos para pequeños valores de anisotropía $Kv \ll kT$

$$M(T) = M_s(t) \left[\operatorname{ctgh} \left(\frac{mH}{kT} \right) - \frac{kT}{mH} \right] \quad [1 - 15]$$

La ecuación [1 - 15] formalmente idéntica a la de Langevin justifica el nombre de superparamagnetismo dado al fenómeno. A diferencia del paramagnetismo clásico de Langevin, los portadores de μ en vez de ser iones son ahora moléculas gigantes de unos 10^5 átomos.

Para grandes valores de anisotropía (caso de los materiales ferrimagnéticos de tipo M), cuando $Kv \gg kT$, resulta:

$$M(T) = M_s(T) \cdot \operatorname{tgh} (mH/kT) \quad [1 - 16]$$

siendo para $mH \ll kT$, es decir, campos débiles

$$M(T) = M_s(T) \cdot mH/kT$$

Además de haber sido observado superparamagnetismo en los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, este fenómeno también ha sido observado en algunos antiferromagnéticos tales como el α - Fe_2O_3 , para conjuntos de pequeñas partículas por debajo de la temperatura de Néel. A diferencia de los otros materiales, en este caso, la susceptibilidad aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula.

2. TERMORREMANENCIA

Debido al fenómeno de la termorremanencia, algunos materiales magnéticos al ser sometidos durante el proceso de enfriamiento, desde temperaturas por encima de un valor crítico, a la acción de un débil campo magnético $H \ll H_T$ (campo magnético terrestre) adquieren valores de la imanación remanente M_R , a la temperatura ambiente, de un orden de magnitud mil veces superior a los que adquieren a dicha temperatura imanándolos isotérmicamente con los mismos campos aplicados. Por otra parte, M_R puede alcanzar su valor máximo cuando los campos aplicados son solamente del orden del 10 % del valor requerido para saturar el material a la temperatura ambiente.

Corresponde al matrimonio Thellier (30) el mérito de haber descrito por primera vez, con la debida atención e importancia, el fenómeno de la MTR (termorremanencia), al observar en 1938 en unas investigaciones arqueológicas unos barro cocidos en los que la MTR estaba presente. Sin embargo, fué Néel (31) en 1955 quien describió los principios de la MTR, si bien, este mismo autor (32), ya en 1949 había estudiado la variación de la MTR con el campo aplicado para un conjunto de partículas monodominio con anisotropía uniaxial, no interactuantes y orientadas al azar, proponiendo la siguiente ecuación:

$$\frac{M_R}{M_s} = \frac{m_B H}{3 k T_B} \left[1 - \frac{1}{5} \left(\frac{m_B H}{k T_B} \right)^2 + \frac{2}{35} \left(\frac{m_B H}{k T_B} \right)^4 \dots \right] \quad [2-1]$$

donde M_R es la imanación termorremanente a la temperatura ambiente, M_s la imanación de saturación a la misma temperatura, m_B el momento magnético de una partícula a la temperatura de bloqueo, H el campo aplicado, k la constante de Boltzmann y T_B la temperatura de bloqueo.

Desde la perspectiva de utilización de la MTR para registro termomagnético, fué Mayer (33) quien en 1958 sugirió por primera vez un procedi

miento de grabación mediante radiación electrónica, hoy ya clásico, y que en esencia consiste en lo siguiente: Se hace incidir sobre el plano de la película o banda de registro, previamente imanada, un haz electrónico o de rayos láser capaz de crear un spot, de 1 a 5 micras, con energía suficiente para calentar el material por encima de la temperatura crítica (llamada por Mayer "Curie-point writing"), de modo que, durante el proceso de enfriamiento, el campo local creado en el spot por el resto del material preimanado induzca una MTR de sentido contrario en la partícula o partículas magnéticas delimitadas por dicho spot.

2.1. Mecanismos de imanación termorremanente

Los materiales utilizados para registro termomagnético (RTM) han sido clasificados por Berkowitz y Meiklejohn (34) en tres grupos, de acuerdo con los mecanismos mediante los cuales el material puede adquirir la imanación termorremanente, sobre cuya descripción nos ocuparemos detenidamente a continuación.

A.- Mecanismo tipo I de MTR: Describe aquellos casos en los cuales el material presenta una temperatura crítica T_B , denominada temperatura de bloqueo, inferior a la temperatura de Curie T_C , y de un valor tal, que, para temperaturas $T > T_B$, los tiempos de relajación de los momentos magnéticos son muy cortos, por lo que las partículas presentarán un comportamiento superparamagnético; y para $T < T_B$ los momentos magnéticos quedarán bloqueados y el comportamiento de las partículas será el de los materiales ferromagnéticos usuales. Este mecanismo de MTR está pues relacionado con la transición de fase del estado superparamagnético a monodominio (SP - MD).

Entre los materiales que responden a este tipo de mecanismo de MTR los más intensamente investigados han sido el MnBi y el CrO_2 (35)(36)(37) (38). Cuando la anisotropía de forma es dominante, caso del CrO_2 , la temperatura de bloqueo T_B es muy próxima a T_C ($T_B/T_C \approx 0.998$); sin embargo, cuando predomina la anisotropía cristalina es posible obtener valores de T_B cla-

ramente inferiores a T_c ($T_B < T_c$), debido a que la disminución de K con T es generalmente mayor que la de M_s .

Consideremos un conjunto no interactuante de partículas, con anisotropía uniaxial, de modo que sus ejes de fácil imanación sean paralelos. Al aplicar un campo en la dirección de anisotropía, a temperatura superior a T_B , la imanación $M(T)$ inducida en el conjunto de partículas en estado superparamagnético aumentará monótonamente con la intensidad del campo aplicado y vendrá dada, como se justificó en el apartado 1.4, por la expresión

$$M(T) = M_s(T) \cdot \tanh (mH/kT) \quad [2 - 2]$$

donde m es el momento magnético de una partícula, k la constante de Boltzmann y M_s la imanación de saturación.

Al disminuir la temperatura desde valores de $T > T_B$, en el límite, para la temperatura de bloqueo, tenemos como valor medio de la imanación

$$\bar{M}(T_B) = M_s(T_B) \cdot \tanh (mH/kT_B) \quad [2 - 3]$$

Ahora bien, tan pronto como T desciende por debajo de T_B , la redistribución de orientaciones de los momentos de las partículas a lo largo de la dirección del eje fácil se hace despreciable, es decir, permanece bloqueada la distribución existente a T_B , y por tanto, para temperaturas $T < T_B$ se satisface la relación

$$\bar{M}(T)/M_s(T) = \bar{M}(T_B)/M_s(T_B) \quad [2 - 4]$$

ecuación que constituye la relación básica para el mecanismo tipo I de MTR, a partir de la cual, teniendo en cuenta la expresión [2 - 3], y en el supuesto de que el campo aplicado $H \ll K/M_s$, resulta para la imanación termoremanente $M_R(T_0)$ a la temperatura ambiente T_0 el valor:

$$M_R(T_0) = M_s(T_0) \cdot \tanh (mH/kT_B) \quad [2 - 5]$$

que para campos aplicados muy débiles $mH/kT \ll 1$, resulta ser una relación lineal de la forma

$$M_R(T_0) = M_S(T_0) \cdot mH/kT_0 \quad [2 - 6]$$

Minnaaja y otros (39) han comprobado que para materiales ferromagnéticos, con anisotropía uniaxial, cuando el enfriamiento se produce desde la temperatura de Curie T_C , resulta válida una relación del tipo:

$$M_R = M_S \cdot \tanh(H/H_0)$$

y para campos débiles

$$M_R = (M_S/H_0) H \quad [2 - 7]$$

donde H_0 es el campo equivalente, que en el caso de películas delgadas de MnBi depositadas sobre vidrio (39) y mica (40) vale 450 y 330 (Oe) respectivamente. Observándose en ambas medidas que la relación [2 - 7] resulta ser prácticamente lineal con el campo hasta valores de $M_R = 0.8 M_S$.

En el desarrollo anterior de la expresión [2 - 5], que da la MTR debida al mecanismo tipo I, no se tuvieron en cuenta las interacciones entre partículas, sin embargo, cabe esperar que dichas interacciones tengan un efecto importante sobre T_B cuando los empaquetamientos son densos y la anisotropía de forma puede ser un factor determinante ($K \approx M_S^2$), según se pone de manifiesto en la variación de H_{ci} con el empaquetamiento (41) (42) en conjuntos de partículas finas.

A fin de tener en cuenta los posibles efectos de interacción, Jaep (43), partiendo de la misma ecuación cinética utilizada por Néel para deducir los efectos de relajación y estados de equilibrio en conjuntos no interactuantes de partículas uniaxiales monodominios, e introduciendo en el problema un tratamiento de las interacciones de acuerdo con la teoría termo-

dinámica de mezclas, deduce la siguiente ecuación de equilibrio

$$\bar{M} = M_s \cdot \tanh \left[(m/kT) (H - \lambda \bar{M}/M_s) \right] \quad [2 - 8]$$

donde el factor λ , término que traduce las interacciones, tiene las dimensiones de un campo y es función de la temperatura.

Dicha expresión [2 - 8], que es idéntica a la [2 - 3] para $\lambda = 0$ (cuando no hay interacción), define la fracción de imanación que resulta bloqueada a la temperatura T_B , y por tanto, la MTR debida al mecanismo tipo I cuando se tienen en cuenta las interacciones, que pueden ser magnetostáticas o bien debidas a acciones de canje a través de las fronteras de grano.

B.- Mecanismo tipo II de MTR: Justifica el comportamiento termorremanente del material mediante el hecho de presentar éstos valores mucho más bajos de H_{ci} a temperaturas elevadas que a temperatura ambiente, de forma que un campo aplicado débil podrá invertir el sentido de la imanación cuando el material se calienta a la temperatura adecuada.

Este mecanismo no se debe, por lo tanto, al hecho de presentar el material tiempos de relajación cortos a elevada temperatura, sino que está ligado a la ley de variación con T de ciertas propiedades intrínsecas tales como: anisotropía magnetocristalina, compensación de los momentos magnéticos antiparalelos de las distintas subredes y fenómenos de reorientación de spines, de todos los cuales nos ocuparemos brevemente a continuación.

1.- Cuando la anisotropía magnetocristalina es el factor determinante de H_{ci} , y la constante de anisotropía K tiene una dependencia con la temperatura mucho mayor que la de M_s , para el caso de anisotropía uniaxial generalmente de la forma (44)

$$K(T)/K(0) = \left[M_s(T)/M_s(0) \right]^3 \quad [2 - 9]$$

dado que H_{ci} es proporcional a K/M_s , resultarán, para temperaturas moderadamente altas, pero por debajo de T_c ($T \ll T_c$), valores de H_{ci} mucho más bajos que a temperatura ambiente. Por todo lo cual, un débil campo aplicado podrá invertir el sentido de la imanación dando lugar a valores elevados de la MTR.

Ahora bien, a medida que T continúe disminuyendo, puesto que K aumentará más lentamente que M_s , seguirá apareciendo una MTR, por lo que el campo aplicado deberá mantenerse, en este caso, durante todo el proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente; cosa que no era menester cuando la MTR se debía a un mecanismo tipo I. Este hecho resulta perturbador e indeseable para el ATM debido a que los campos desimantadores y efectos de interacción crecen con M_s .

- 2.- En algunos materiales con ordenamiento ferrimagnético, como son los granates, la imanación neta, suma algebraica de las imanaciones de las dos subredes, puede anularse a causa de la compensación de spines que tiene lugar a una temperatura T_p , denominada de compensación, inferior a la temperatura de Curie T_c ($T_p < T_c$).

En estos materiales, para valores próximos a T_p , el campo coercitivo H_{ci} se hace muy grande, dado que es proporcional a K/M_s y $M_s \rightarrow 0$, pero decrece fuertemente al apartarse de T_p . Si el material tiene pues una T_p próxima a la temperatura ambiente, por ejemplo $T_p = 14^\circ \text{C}$ para el GdIG, H_{ci} deberá ser alto en tales condiciones, pero al calentar unas decenas de grados por encima de T_p , H_{ci} disminuye muy intensamente, por lo que un pequeño campo aplicado en estas condiciones puede inducir valores elevados de MTR.

- 3.- El fenómeno de reorientación de spines, el cual consiste en el giro que experimenta la dirección fácil de imanación espontánea al variar la temperatura, puede constituir un nuevo mecanismo mediante el cual algunos

materiales, tales como las ortoferritas, pueden adquirir MTR según han apuntado Kurtzig y otros (45).

Las ortoferritas, que tienen de fórmula empírica $MFeO_3$ (donde M puede ser Ytrio o iones de tierras raras como Sm y Er), son básicamente materiales con ordenamiento antiferromagnético que poseen un débil ferromagnetismo parásito. En ellas, la pequeña imanación espontánea debida al "canting" tiene la dirección $[100]$ para temperaturas por debajo de cierto intervalo (T_1, T_2) en que tiene lugar la reorientación de spines, y la $[001]$ para valores de T superiores a dicho intervalo, debido a un cambio de signo de la constante K de anisotropía uniaxial con T . Así, cuando el material se calienta por encima del intervalo de reordenación, durante el proceso de enfriamiento la constante de anisotropía se anulará para algún valor de T comprendido entre T_1 y T_2 , por lo cual, un pequeño campo bastará para producir una MTR según el eje $[100]$ ó $[100]$, de acuerdo con el sentido del campo aplicado.

Este mecanismo de MTR, por reorientación de spines, difiere de los anteriormente reseñados en que la imanación en este caso es casi constante y la anisotropía uniaxial se anula durante el mismo, por lo que los campos requeridos serán mucho más pequeños que en los otros procesos de HTM.

La ortoferrita $Sm_{0.7}Er_{0.3}FeO_3$ estudiada por Kurtzig (45) presenta una reorientación de spines justamente por encima de la temperatura ambiente, en el intervalo 45 a 70 °C.

Finalmente, queremos resaltar que la transición de Morín del $\alpha - Fe_2O_3$ está asociada a una reorientación de spines similar a la apuntada en las ortoferritas. Sin embargo, en este caso, para temperaturas inferiores a la de Morín $T_M = 260^\circ K$ los spines están orientados según el eje $[111]$, y para $T > T_M$ los spines están acostados en uno de los planos de simetría (111) , siendo entonces cuando el $\alpha - Fe_2O_3$ pre-

senta un débil ferromagnetismo parásito debido al "canting" de los spines. Ahora bien, dada la baja temperatura de reordenamiento $T_M = 260^\circ \text{K}$ del $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, este material no presenta por ello una MTR mediante un proceso de calentamiento.

C.- Mecanismo tipo III de MTR: Asocia el comportamiento termorremanente del material con la anisotropía de canje procedente del acoplamiento magnético, a través de la interfase, entre dos fases magnéticamente diferentes: ferro-antiferro o ferri-antiferro. La temperatura crítica en este caso es la temperatura de Curie o Néel de una de las fases acopladas.

Supongamos dos fases en presencia, una ferromagnética (F) y otra antiferromagnética (AF), tal acoplamiento puede producir una gran anisotropía en la fase ferromagnética cuando la temperatura sea inferior a la temperatura de Néel T_N de la fase antiferromagnética. Ello hace que sea posible crear MTR calentando el material por encima de T_N de la fase antiferro y enfriándolo a continuación en presencia de un campo. En la Fig. 2.1, se muestran los diagramas de spin correspondientes a un acoplamiento de canje de es

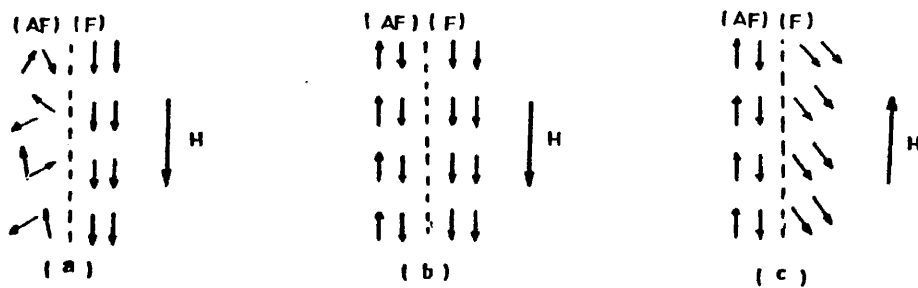


Fig. 2.1

te tipo. En (a) el sistema de spines de la fase ferromagnética está saturado por la acción del campo aplicado H a una temperatura $T > T_N$, mientras que la fase antiferro está desordenada. Si el material se enfría por debajo de T_N , en presencia del campo H , los spines de la fase (AF) mas próximos a la interfase se orientarán paralelamente a los spines de la fase (F) por acopla

miento de canje según se muestra en (b). El sistema de spines de la fase (F) queda así ligado por un acoplamiento de canje a la fase (AF), y dado que los materiales antiferromagnéticos usualmente tienen una gran anisotropía magnética, el acoplamiento de canje a través de la interfase tiende a mantener los spines de la fase (F) en su dirección inicial cuando se anula o invierte el campo, según se muestra en (c).

Este acoplamiento de canje a través de la interfase da lugar a un desplazamiento H_s del ciclo de histéresis a lo largo del eje H, que para valores grandes del campo aplicado $H > J_K/M$, según Meiklejohn (46) vale

$$H_s = J_K/M \quad [2 - 10]$$

donde J_K es la energía de anisotropía de canje por unidad de volumen de la fase ferromagnética, que está relacionada con el espesor d_F de dicha capa ferromagnética por la relación de Néel (47)

$$J_K = A/d_F \quad [2 - 11]$$

Danan y otros (48) han confirmado experimentalmente, en películas oxidadas de cobalto, la dependencia entre J_K y d_F dada por [2 - 11] y calculado para la constante A de acoplamiento de canje interfacial efectiva el valor $A = 0.2 \pm 0.1 \text{ erg/cm}^2$; a partir del cual, con ayuda de la expresión [2 - 11] puede deducirse el espesor d_F de la capa ferromagnética que está fuertemente acoplada a la antiferromagnética, disminuyendo d_F si la constante de acoplamiento de canje se hace menor.

Antes de hacer algunas consideraciones sobre un nuevo aspecto de la anisotropía de canje, como causante de un mecanismo de MTR netamente diferenciado del expuesto con anterioridad, quisiéramos reseñar en este punto que no es preciso pensar siempre en fases distinguibles químicamente en un sentido convencional.

La existencia de una MTR de pequeña magnitud, en materiales predominantemente antiferromagnéticos, plantea un problema especial desde el punto de vista de la anisotropía de canje. El origen de esta imanación neta puede ser debida a una o más fuentes, entre las cuales se incluye un "canting" intrínseco del tipo Dzialoshinskii-Moriya, o bien, una imperfecta compensación de subredes debida a imperfecciones internas o superficiales, así como también desviaciones de la estequiometría. Esta MTR neta es claramente un acoplamiento de canje con el anfitrión antiferromagnético, y el ciclo de histéresis mostrará un desplazamiento a lo largo del eje M.

2.2.- Otras consideraciones fenomenológicas sobre MTR

En algunos materiales es posible la existencia de diferentes temperaturas de bloqueo T_B , para distintos intervalos de temperatura claramente diferenciados, dando lugar a un fenómeno de superposición de efectos termorremanentes. La expresión [2 - 1] deducida por Néel para el valor M_R/M_S justifica la ley de aditividad de las imanaciones termorremanentes parciales MTRP observada por Thellier (49), que puede expresarse de la forma:

$$\sum_{T_{B_1}}^{T_{B_r}} M_R = M_{R_1} + M_{R_2} + \dots + M_{R_r} \quad [2 - 12]$$

relación en la que cada término del sumatorio corresponde al intervalo de temperaturas en que es adquirida la MTRP, y donde se supone que el efecto del campo desimanador, debido a la MTRP obtenida a más alta temperatura, es despreciable respecto al campo aplicado que crea la MTRP a temperatura inferior.

Otras consideraciones que creemos de interés resaltar, y de las que nos ocupamos a continuación, son aquellas relacionadas con la MTR en multidominios. Stacey (50) ha desarrollado una teoría sobre la MTR para particu-

las multidominio que predice la independencia de M_R del tamaño de partícula, obteniendo la expresión general

$$M_R = H M_s / N M_{sB} (1 + N \chi_i) \quad [2 - 13]$$

donde M_{sB} es la imanación de saturación a la temperatura de bloqueo, N el factor desimanador medio y χ_i la susceptibilidad intrínseca de los portadores magnéticos.

Para el caso de los pseudo-monodominios, o sea, multidominios donde el rango de tamaños es aquel para el cual se satisface la relación $H_{ci} \sim d^n$ y el campo coercitivo remanente H_{cr} es uno o más órdenes de magnitud superior al H_{cr} de los grandes multidominios, se encuentra (51) una variación de M_R del tipo $M_R \sim 1/d$.

Superparamagnetismo crítico

Cuando el material termorremanente se presenta en forma de película delgada, no se da pues entonces un conjunto de partículas discretas, por lo que, evidentemente, el mecanismo tipo I de MTR a través de una transición SP-MD precisa una discusión y aclaración previa, distinguiéndose dos casos netamente diferenciados:

- 1.- Si la película es policristalina, de hecho, los cristales (granos) pueden ser considerados como un conjunto de partículas altamente interactuantes. En los límites de grano, regiones de desorden atómico y precipitación de impurezas, la interacción de canje deberá estar interrumpida o al menos fuertemente disminuida, por lo que estos sistemas policristalinos pueden ser tratados como conjuntos de partículas discretas desde el punto de vista de la MTR; viniendo entonces T_B determinado por el tamaño medio de los granos.

2.- En el caso de películas monocristalinas, no resulta tan obvio poner de manifiesto una transición SP-MD, que justifique un mecanismo tipo I de MTR. Es preciso recurrir en este caso al concepto de superparamagnetismo crítico. Consideremos una muestra monocristalina real; la presencia inevitable de defectos, impurezas, tensiones, etc., crea regiones con valores de T_c ligeramente diferentes. Así pues, durante el enfriamiento, las regiones con más altos valores de T_c aparecerán magnéticamente ordenadas, y puesto que el resto de la muestra es paramagnética, la región ordenada deberá mostrar para $T > T_g$ un comportamiento superparamagnético denominado "crítico". Una ulterior disminución de T producirá más regiones SP, dándose así las condiciones para una transición SP-MD, cuya evidencia ha sido puesta de manifiesto por Levinson y otros (52).

Todo lo expuesto anteriormente en los apartados 1 y 2, consideramos puede ser igualmente válido y tenido en cuenta cuando se trata de justificar el comportamiento termorremanente de grandes partículas con forma laminar, mono o policristales multidominios, de ferritas tipo M.

3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El presente trabajo trata, fundamentalmente, aspectos de carácter básico acerca de la termorremanencia en conjuntos de pequeñas partículas ferrimagnéticas tipo M, siendo el objetivo principal aportar un conocimiento sobre los posibles mecanismos responsables de la termorremanencia en estos materiales, así como, también, poder determinar los parámetros que caracterizan dicho fenómeno de MTR.

El logro de tales objetivos se fundamenta en el desarrollo de los siguientes puntos:

i) Estudio de la variación de la MTR mediante la adecuada variación de las magnitudes físicas, T y H , que intervienen en dicho fenómeno, con objeto de determinar las leyes que rigen los procesos de inducción de imitación termorremanente.

ii) Estudio y análisis fenomenológico diferenciado de las posibles transiciones de fase magnéticas, así como determinación de las temperaturas y exponentes críticos, en las regiones de transición para un intervalo $\epsilon \equiv |T - T_c| / T_c$ muy estrecho, $\epsilon < 10^{-1}$ a 10^{-2} , en torno a T_c .

iii) Definición y análisis de la susceptibilidad remanente inicial χ_{iR} como parámetro específico de la MTR debida a una transición de fase SP-MD.

iv) Determinación de los valores críticos del campo aplicado H para los cuales se ponen de manifiesto ciertas transiciones de fase.

v) Estudio de la influencia, en los distintos parámetros, de diversos factores tales como: empaquetamiento, tamaño de partícula, desviaciones estequiométricas, temperatura de formación de la ferrita, etc.

vi) Estudio comparativo de las propiedades magnéticas convencionales, tales como H_{ci} y M_r , con los parámetros característicos de la MTR.

La teoría del campo molecular nos da una buena aproximación, cuando se trata de describir el comportamiento magnético de las sustancias, mediante parámetros magnéticos macroscópicos debidos a un "orden de largo alcance" tridimensional; sin embargo, los resultados experimentales difieren notablemente de los previstos por la teoría clásica cuando un "orden de corto alcance" juega un importante papel, en particular, para los parámetros intensivos tales como: imanación, susceptibilidad y calor específico. Por ello, a fin de poder contrastar los resultados experimentales con los modelos teóricos, se ha procurado cuidar las técnicas experimentales de producción y medida de MTR inducida en las regiones de transición, en las proximidades de los puntos críticos.

El plan de trabajo, a la vista de los objetivos e ideas expuestas se centra sobre los tres puntos concretos siguientes:

i) Preparación de muestras de polvo prensado (conjuntos de partículas finas) con un minucioso control del empaquetamiento y dimensiones. Así mismo, se ha previsto la utilización de materiales de ferrita de Bario obtenidos por métodos convencionales, y otros, mediante técnicas especiales con mas baja temperatura de presinterización, a fin de ajustar el tamaño de partícula a un mejor comportamiento monodominio.

ii) Estudio de los procesos de imanación termorremanente, mediante sistemas adecuados de diseño propio, que permiten un control y medida de la temperatura con precisión de 0.2°C , así como, un grado de compensación en los efectos de inducción producidos por el campo magnético terrestre local, hasta órdenes de 10^{-4} Oe. Estos sistemas, posibilitan los necesarios procesos de producción de MTR en las condiciones específicas, requeridas para alcanzar los objetivos propuestos.

iii) Medidas magnéticas de MTR, remanencia M_r y campo coercitivo intrínseco H_{ci} , previa puesta a punto de las instalaciones adecuadas siguientes: 1º Método convencional (técnica de extracción) tipo galvanómetro balísti

co o flúxmetro, para medidas de MTR con sensibilidad del orden de 10^{-4} G.;
2º Método magnetométrico tipo Foner (M.M.V.), para el estudio de las propiedades intrínsecas más significativas que caracterizan el material.

4. TECNICAS EXPERIMENTALES

4.1. Instalaciones para ensayos de MTR

En tanto nos ocupábamos de poner a punto una instalación especialmente diseñada y montada por nosotros en el laboratorio, adecuada para el estudio que sobre la MTR en muestras de ferrita de Ba nos proponíamos desarrollar, y con el fin de tener un primer conocimiento fenomenológico de la termo remanencia en dicho material, que nos sirviese de base para el mejor diseño del equipo específico requerido en dicho estudio, se montó, en primer lugar, una instalación elemental para producción y control de MTR.

En general, tanto una como otra instalación se componen, básicamente, dadas las variables temperatura y campo magnético que determinan la MTR, de un sistema horno-solenoides que permite realizar ensayos térmicos en presencia de un campo magnético débil, aplicado solamente durante un cierto intervalo de temperaturas, debiendo anularse prácticamente el campo ($H \leq 10^{-3}$ Oe) fuera de dicho intervalo.

A continuación se describen detalladamente ambas instalaciones.

4.1.1. Instalación elemental con horno convencional (IE-C)

En esta primera instalación se utilizó como sistema calefactor un horno convencional tipo mufla, cuya carcasa exterior de chapa proporcionaba un relativo apantallamiento magnético. Dentro de dicho horno se ubicaba, siempre en la misma posición, con el fin de aplicar un campo H a la muestra, un solenoide que consta de un tubo de material refractario de 16.5 mm de diámetro interior, acoplado mediante cemento resistente a altas temperaturas a una base constituida por una placa de refractario, con una inclinación igual a la del campo magnético terrestre local, medido por nosotros mediante la determinación de sus componentes horizontal y vertical. Sobre dicho tubo, se bobinó un arrollamiento de 40 mm. de longitud y 32 de diámetro, formado por 14 espi-

ras de hilo Konstantan de 0.7 mm. de diámetro. Para poder conectar los terminales del arrollamiento con la fuente de alimentación exterior se practicaron dos pequeños orificios de salida en el refractario del horno, aislando convenientemente dichos terminales, con cinta de amianto, para evitar el contacto con la chapa de la carcasa exterior.

El sistema de alimentación del solenoide consta de una batería de acumuladores de Cd-Ni, un juego de reóstatos para regular la intensidad I y un amperímetro para la medida de la misma. En cualquier caso, para los diferentes valores de I utilizados en las experiencias, la resistencia efectiva total del sistema de reóstatos R_e se trató de que fuese grande respecto a la resistencia del solenoide R_s ($R_e \gg R_s$), a fin de que la variación de R_s con la temperatura durante los procesos de calentamiento y enfriamiento resulte despreciable frente a la resistencia total R_T del circuito; con lo cual, la intensidad de corriente y por lo tanto el campo H en el solenoide permanecía prácticamente constante.

Al objeto de determinar el campo creado en el interior del solenoide, a partir de la medida de la intensidad de corriente que circula por el mismo, se procedió, utilizando un carrito explorador construido por nosotros, a evaluar experimental y teóricamente su constante, que resultó ser 3.76 Oe/A .

Los ensayos previos realizados con esta primera instalación elemental, de los cuales damos cuenta en el capítulo 5, pusieron de manifiesto la dificultad de conseguir resultados reproducibles, tanto en lo que se refiere al estado de desimagnación térmica $M_R = 0$, esto es, prácticamente $M_R \leq 3 \times 10^{-3} \text{ G}$ (límite de sensibilidad del sistema de medida), como a los valores de la MTR obtenidos en iguales condiciones de temperatura y campo magnético.

Las deficiencias encontradas en esta primera instalación, algunas de las cuales constituyen, posiblemente, la causa de los hechos apuntados, muestran lo inadecuado e insuficiente que dicho equipo resultaba para el es-

tudio que nos proponíamos desarrollar sobre MTR, y son detalladas a continuación.

- Insuficiente apantallamiento, lo cual da lugar a que las fluctuaciones del campo magnético local perturben el proceso de MTR.
- Variaciones en el grado de apantallamiento magnético como consecuencia de la variación de la temperatura de la carcasa del horno.
- Valores elevados de la velocidad de enfriamiento y variación de la misma en función de las temperaturas ambiente y de la carcasa.
- Insuficiente estabilización del campo magnético H durante largos periodos de tiempo, y falta de homogeneidad del mismo debida a la geometría del arrollamiento.
- Imposibilidad de poder aplicar y cortar bruscamente el campo inductor de MTR sin interrumpir en ningún momento el campo compensador H_0 .
- Sistema inadecuado de control de la temperatura en la muestra, debido a las diferencias de temperatura en las distintas zonas del horno, y falta de sensibilidad en el equipo de medida de la misma.
- Imposibilidad de alcanzar valores superiores para H_{max} debido a los efectos térmicos producidos en el arrollamiento del solenoide.

4.1.2. Instalación específica horno-solenoide (IH-S) para producción de MTR

Por todo lo expuesto con anterioridad, se hizo patente la necesidad de diseñar y construir un sistema específico horno-solenoide de producción y control de MTR, cuyo diagrama de bloques representado en la Fig. 4.1 pasamos a describir a continuación.

El bloque o módulo 1 consta de un tubo de cuarzo de 16.60 mm. de diámetro interior, 20.90 mm. de diámetro exterior y 398.5 mm. de longitud, sobre el cual se ha arrollado un solenoide de hilo de plata previamente some

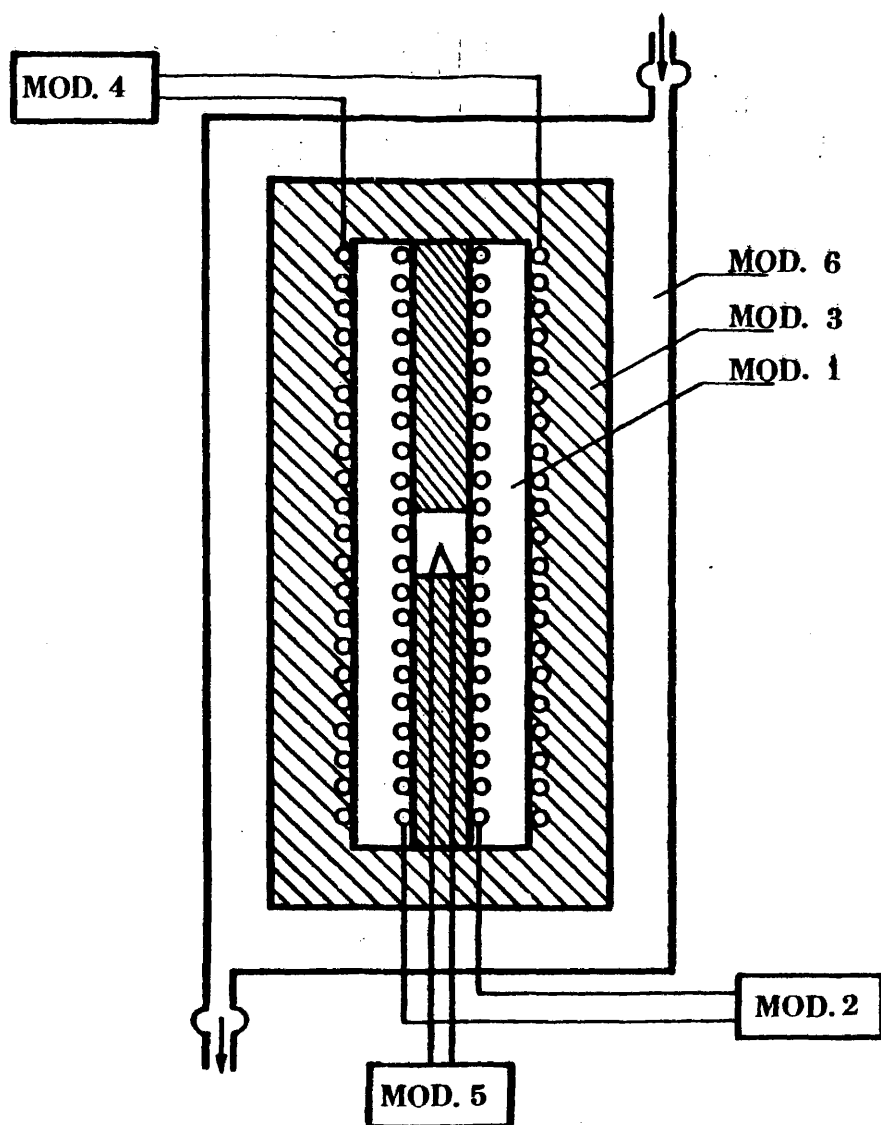


Fig. 4.1.- Diagrama de bloques de la instalación I.E.H.S.

tido a un recocido a 500°C con el fin de mejorar su maleabilidad y facilitar así, posteriormente, un bobinado uniforme, mediante separadores de idéntico espesor, sobre una longitud total de 303.5 mm, hasta completar 105 espiras, por lo que la relación $N/L = 346.0$ espiras/metro.

La constante del solenoide fué calculada teóricamente a partir de su geometría y experimentalmente de medidas magnéticas obteniéndose el valor $K = 4.34 \text{ Oe./A.}$

Cierran el interior del solenoide dos tapones cilíndricos de material refractario de modo que delimitan un espacio útil de 6 cm de longitud, en el centro geométrico del solenoide, donde va alojada la muestra. Resulta así, que, la variación máxima del campo H en esa cavidad, entre el centro geométrico y los extremos del espacio útil es $2/1000$.

Los tapones de material refractario fueron realizados a partir de ladrillos de este material, cortando cuidadosamente prismas rectos de lado ligeramente superior al diámetro interior del tubo de cuarzo, y dándoles la forma final mediante un trabajo con escofina. Ambos tapones llevan acoplado, en su extremo exterior, un terminal de material ferromagnético, en forma de caperuza, que hace de cierre con el blindaje exterior. En uno de ellos se ha practicado un orificio central por el que se introduce un termopar, a lo largo de todo el eje del cilindro, de forma que su extremo quede dentro de la cavidad donde está ubicada la muestra. El otro tapón, sobre el que descana dicha muestra, es deslizante y sirve para introducir y sacar ésta del horno.

El módulo 2, que constituye el sistema de alimentación de corriente continua, consta de dos submódulos. El primero de ellos, mod. 2-1 (véase Fig. 4.2) es un dispositivo de acoplamiento de fuentes estabilizadas, F.I y F.R., que permite, fundamentalmente, la introducción y remoción del campo aplicado sin dejar en ningún momento de actuar el campo compensador.

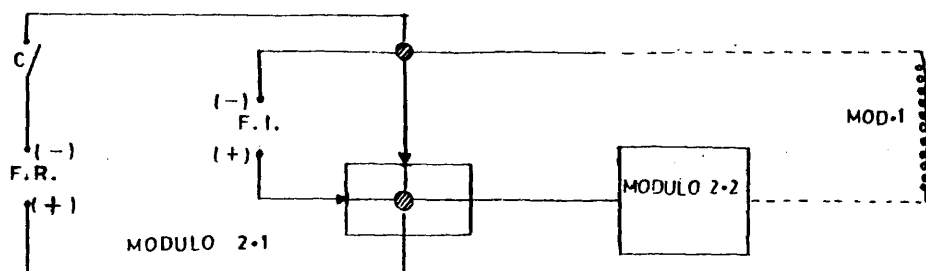


Fig. 4.2.- Esquema del módulo de alimentación 2

El mod. 2-2 sirve para controlar, en diferentes escalas de un juego de amperímetros, las intensidades de corriente necesarias para crear campos con órdenes de magnitud tan diferentes como pueden llegar a ser el campo aplicado y el campo compensador, sin interrumpir en ningún momento el paso de la corriente. Además, el juego de amperímetros (véase Fig. 4.3) lleva un con-

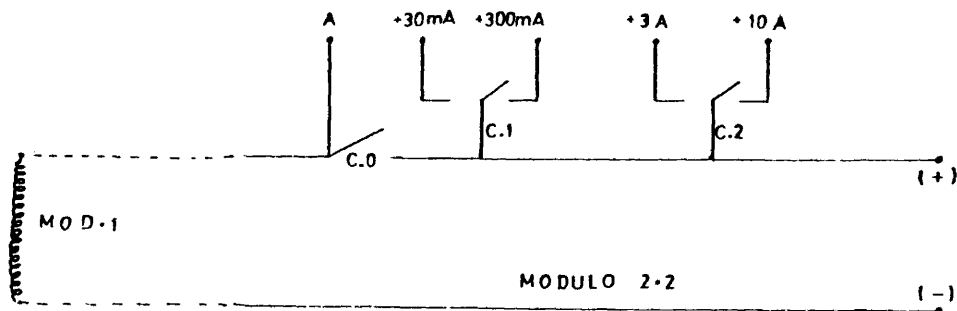


Fig. 4.3.- Detalle del módulo de control 2.2

junto interruptor-conmutadores (C-0, C-1, C-2) que permite mantener aplicado, en todo momento, el campo compensador H_0 durante las operaciones de selección o cambio de escala, efectuadas mediante los conmutadores C-1 y C-2, para lo cual bastará cerrar previamente el interruptor C-0 volviéndolo a abrir una vez realizado dicho cambio.

La misma precaución de cerrar C-0 debe tenerse, cuando, durante el proceso térmico, se trate de aplicar un campo H , si antes no se ha procedido a seleccionar la escala adecuada.

Hemos de reseñar, por otra parte, que las posibles variaciones producidas en la resistencia del circuito debidas a: cambios de escala, diferente conmutación, variación de temperatura del arrollamiento del solenoide, etc., no perturban el valor de H_0 por ser F.I. una fuente estabilizada en intensidad.

Todo lo expuesto, en fin, garantiza el mantenimiento de la intensidad de corriente y por tanto el campo con una precisión del orden del 5/1000.

El módulo 3, o elemento calefactor de nuestro sistema de producción y control de MTR (IEHS), consta de un tubo de material refractario de 252 mm. de longitud y 30-50 mm. de diámetro interior y exterior respectivamente. Dicho tubo sirve de soporte del arrollamiento calefactor, que al mismo tiempo opera como elemento desimánador, constituido por 52 espiras de hilo de Kanthal bobinadas en una longitud total de 227.7 mm., de modo que la relación $N/L = 228.4$ espiras/metro.

El módulo 4, que sirve para la alimentación con corriente alterna del sistema de calefacción y producción de campo alterno, consta de un transformador de intensidad cuyo secundario, de baja tensión, va conectado a los terminales del arrollamiento calefactor. El primario se lleva a su vez a la salida de un autotransformador alimentado con la red de corriente alterna de 130 V. De este modo, mediante dicho autotransformador y un amperímetro se

controla el tratamiento térmico, así como la desimanación anhisterética de la muestra al final del proceso de calentamiento de la misma.

Con objeto de evaluar el campo alterno máximo aplicado durante el proceso de desimanación anhisterética, se determinó la constante K del solenoide calefactor, obteniendo el valor $K = 2.87 \text{ Oe/A}$.

El módulo 5, para control y medida de temperatura, consta de dos termopares de Chromel-Alumel, uno de los cuales, el de medida, se introduce en la cavidad del tubo de cuarzo del módulo 1, quedando situado en el eje geométrico del solenoide; con lo cual, se evitan los errores debidos al efecto Ettingshausen-Nernst (53) al ser el eje del termopar paralelo al campo aplicado. La disposición dentro del espacio útil del solenoide es tal, que el extremo del termopar queda simétrico respecto a la muestra en la que inducimos la MTR. Dicha disposición permitía suponer, por razones de simetría y proximidad, que el termopar midiese correctamente la temperatura a que está sometida la muestra. Este extremo fué verificado experimentalmente mediante ensayos realizados en procesos de calentamiento y enfriamiento, en los cuales un segundo termopar se ubicaba en lugar de la muestra, permutando además las posiciones de ambos termopares alternativamente. Un termopar de referencia ($T = 0^\circ\text{C}$), sumergido en una mezcla de agua y hielo, va acoplado al termopar de medida mediante una unión Chromel-Chromel. El extremo opuesto (Alumel) de ambos termopares se conecta a los bornes de un voltímetro digital que aprecia la centésima de milivoltio, lo cual proporciona al sistema de control de temperatura una sensibilidad de 0.2°C .

El módulo 6, que sirve para controlar la velocidad de enfriamiento y estabilizar la temperatura del apantallamiento magnético, consta de un fuerte aislamiento de material refractario que envuelve al sistema horno-solenoide, rodeado a su vez por una carcasa cilíndrica con doble pared de material ferromagnético, cerrada por las bases con tapas circulares del mismo material.

Esta carcasa, aparte de actuar como blindaje, hace de circuito de refrigeración, cuyo gasto es posible regular, lo que permite mantener prácticamente constante su temperatura exterior y lograr así: tanto una buena reproducción de los procesos de enfriamiento, como un adecuado y estable apantallamiento.

Finalmente, como accesorio importante, se montó un soporte que proporciona al conjunto descrito una inclinación de 60° , para que los campos producidos en el interior del solenoide del módulo 1 tengan la misma dirección que el campo magnético local en el lugar de ubicación del sistema (IEHS).

4.2. Sistemas de medidas magnéticas

En los estudios acerca de la MTR hemos utilizado dos instalaciones diferentes, adecuadas cada una de ellas a las magnitudes físicas a medir.

4.2.1. Medidas de imanación remanente

Teniendo en cuenta que en el método de medida empleado el circuito magnético queda abierto, la muestra presentará, dada su geometría, un campo desimanador apreciable H_D ; por lo cual, para determinar su imanación remanente deberá estar sometida a un campo aplicado $H = -H_D$. En la práctica, lo que se hace es estudiar la ley de variación de M con H , calculando por interpolación la imanación remanente para $H_{ef} = 0$.

Dada la sensibilidad exigida para la medida de M_R , a fin de detectar y discernir algunos de los fenómenos estudiados, se ha utilizado una instalación cuyo esquema mostramos en la Fig. 4.4, donde un galvanómetro balístico o alternativamente un flúxmetro recogen la señal de medida. Con el flúxmetro se han determinado, en general, los valores de M_R superiores a algunas unidades de G, completándose el rango de nuestras medidas, desde esos valores hasta 3×10^{-3} G, máxima sensibilidad de nuestro sistema de medida, con el galvanómetro balístico.

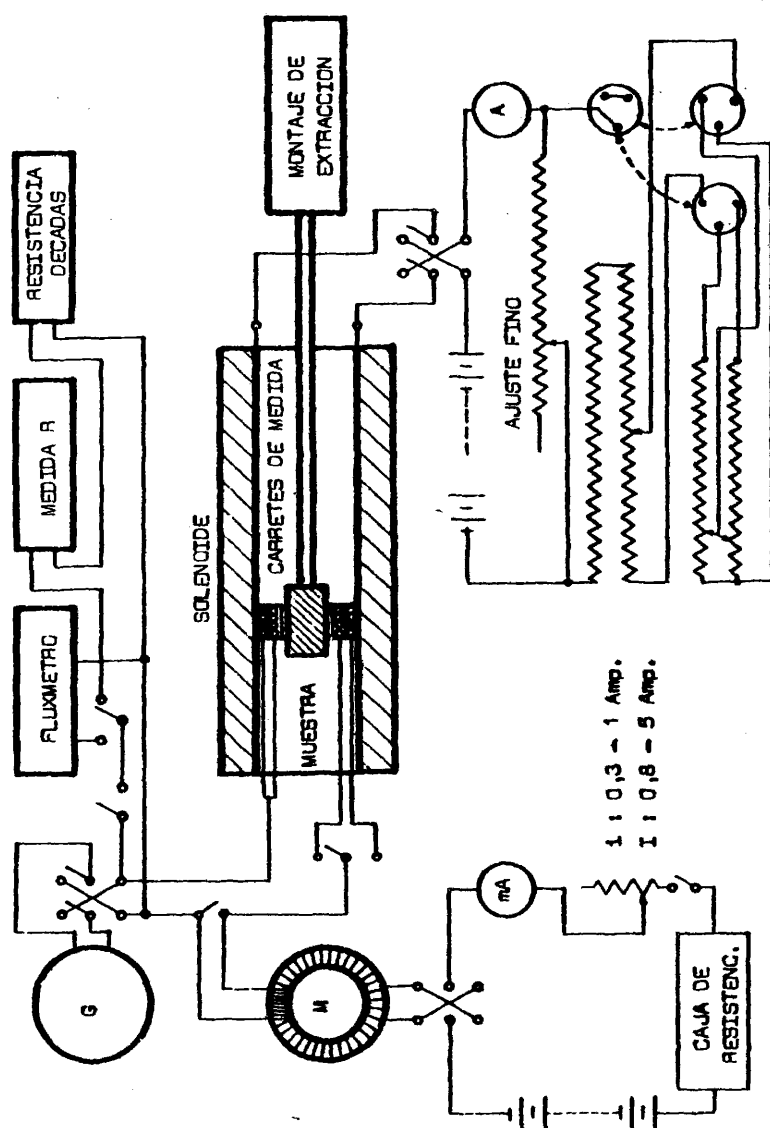


Fig. 4.4.- Instalación de medida de M con galvanómetro balístico o hidrometro

Aun cuando no vamos a dar una descripción detallada del equipo de medida y modo de operación, por corresponder a una instalación convencional con galvanómetro balístico, sí que queremos exponer algunas puntualizaciones, que creemos de interés resaltar, junto a los fundamentos del método de medida.

Como sabemos, las variaciones del flujo magnético en el interior de los carretes de medida que rodean la muestra, ubicada en su centro, inducen en los mismos corrientes transitorias que van al galvanómetro, produciendo en el mismo una desviación θ , proporcional a la carga eléctrica que lo ha recorrido, dada por la expresión

$$\theta = \frac{K}{R} \Delta \Phi \quad [4 - 1]$$

donde K es una constante de proporcionalidad, R la resistencia total del circuito del galvanómetro, y $\Delta \Phi$ la variación de flujo magnético enlazado por el carrete de medida correspondiente. El valor K/R se determina experimentalmente mediante la operación de calibrado, variando la intensidad de la corriente en el primario de la inductancia mutua L_{12} , lo que produce una variación de flujo en el secundario dada por $(\Delta \Phi)_0 = 2 L_{12} I_0$, la cual a su vez origina una corriente transitoria que da lugar en el balístico a una desviación $\theta_0 = (K/R) 2 L_{12} I_0$; por lo que, teniendo en cuenta [4 - 1], resulta para la variación de flujo la expresión

$$\Delta \Phi = 2 L_{12} (I_0 / \theta_0) \theta \quad [4 - 2]$$

donde la intensidad I_0 de la corriente de calibrado debe elegirse de modo que las desviaciones θ_0 sean aproximadamente iguales a las desviaciones θ debidas a las variaciones de flujo en la muestra. Ello exige, en general, tener que utilizar tantos valores de intensidad en la operación de calibrado como medidas se realicen de θ . En el apéndice II se reseña y detalla el mo

do de resolver este problema, mejorando la precisión de las medidas mediante la introducción de un factor de escala y manteniendo constante una intensidad I_c de referencia para el calibrado, lo cual nos ha permitido, en todos los casos, efectuar lecturas con errores inferiores al 0.2 %.

Ahora bien, para la determinación de M_R , puesto que el balístico nos mide la densidad de flujo B , hemos de considerar la relación fundamental:

$$B = H_e + 4\pi M$$

la cual, teniendo en cuenta que el campo efectivo H_e es igual al campo aplicado H menos el campo desimador H_D , y que este último vale $H_D = D 4\pi M$ donde D es el factor desimador, puede escribirse

$$B = H - D 4\pi M + 4\pi M = H + (1 - D) 4\pi M \quad [4 - 3]$$

y siendo el eje del carrete paralelo al campo B , se obtiene finalmente para el flujo a través de la muestra el valor

$$\Phi = B.N.S_m = (1 - D) 4\pi M.N.S_m + H.N.S_m \quad [4 - 4]$$

donde S_m es la sección de la muestra y N el número de espiras.

La expresión [4 - 4] incluye, además del primer término debido al flujo de M , que es lo que queremos medir, un segundo término que ha de tenerse en cuenta o bien eliminar. Esto último puede hacerse básicamente por dos procedimientos diferentes:

1º.- Acoplando al carrete de medida, en serie oposición, un carrete compensador NS , el cual se sitúa en el interior del solenoide y suficientemente alejado de la muestra, con el fin de que no capte las variaciones de flujo de M . La posición y el número de espiras se ajustan por tanteo,

de modo que, al crear variaciones del campo H de órdenes de magnitud análogos al del rango de los campos aplicados, sin muestra alguna en el sistema de medida, no se observen desviaciones en el balístico. En nuestro caso, se aplicaron campos de hasta 5 veces superiores en orden de magnitud al campo máximo utilizado, con el fin de comparar posteriormente los resultados obtenidos por el segundo método que se describirá a continuación. Una variante, o alternativa, de este primer método, propuesta por nosotros (54), consiste en instalar una resistencia exterior variable, en paralelo con el carrete compensador, que en este caso ha de tener un NS ligeramente superior al carrete de medida.

2º.- Utilizando una técnica de extracción mecánica de la muestra y manteniendo el campo H constante durante dicha operación.

Ahora bien, puesto que en estas condiciones la imanación M se mide después de transcurrido un tiempo suficientemente grande desde que se aplica el campo H , ello nos permitió poner de manifiesto, al comparar los resultados así obtenidos para M con los del primer método (medidas prácticamente instantáneas de M al aplicar H), que el fenómeno de "after-effect" no presentaba influencia alguna apreciable en las medidas realizadas.

Por otra parte, a fin de poder identificar los valores del flujo calculados en la expresión [4 - 4] con los valores de éste a través de la bobina de medida, debe admitirse que el carrete de medida tiene idealmente una sección eficaz S_m igual a la de la muestra. Como ocurre que tal condición no se cumple en la práctica, se ha desarrollado una técnica experimental (véase apéndice II) consistente en extrapolar las lecturas θ , obtenidas utilizando una serie de carretes concéntricos de diferente diámetro D , al diámetro de la muestra. En el apéndice III se da una justificación teórica de la ley de variación $\theta = f(D)$ encontrada experimentalmente.

Con respecto al sistema de producción del campo H , constituido por un solenoide cuya constante es $K = 31.8_0 \text{ Oe/A}$, debemos apuntar, fué orientado perpendicularmente al campo magnético local, por no ser éste despreciable frente a algunos de los valores de H utilizados en las medidas.

Por último señalaremos, que, como las medidas se realizan a la temperatura ambiente del laboratorio y ésta varía apreciablemente, hemos referido todas a la temperatura ambiente media 20°C , introduciendo la oportuna corrección de acuerdo con el coeficiente térmico de variación de M en la ferrita de Ba (1) que vale -0.2% por $^\circ\text{C}$.

4.2.2. Medidas de H_{ci} con magnetómetro de muestra vibrante (M.M.V)

Las medidas del campo coercitivo intrínseco H_{ci} han sido realizadas con una instalación magnetométrica (M.M.V.), cuyo esquema de bloques se da en la Figura 4.5.

La medida de H_{ci} con M.M.V., el cual da una señal proporcional al momento magnético μ de la muestra, consiste en una determinación de cero. Para ello, la muestra, después de imanada a saturación, se somete a un campo H de sentido contrario a su imanación. El valor de H , medido con un gaussmetro digital, correspondiente a $\mu = 0$, es decir, señal cero con el M.M.V., nos da el valor del campo coercitivo intrínseco H_{ci} .

Las características y modo de operar con la instalación reseñada han sido ya expuestas en trabajos anteriores (55) (56) desarrollados en nuestro laboratorio, por lo cual nos limitaremos a reseñar las últimas modificaciones introducidas, como son: gaussmetro digital de efecto Hall para la medida de H , amplificador lock-in y voltímetro digital para medida de M , y registrador X-Y para trazado de ciclos H-M.

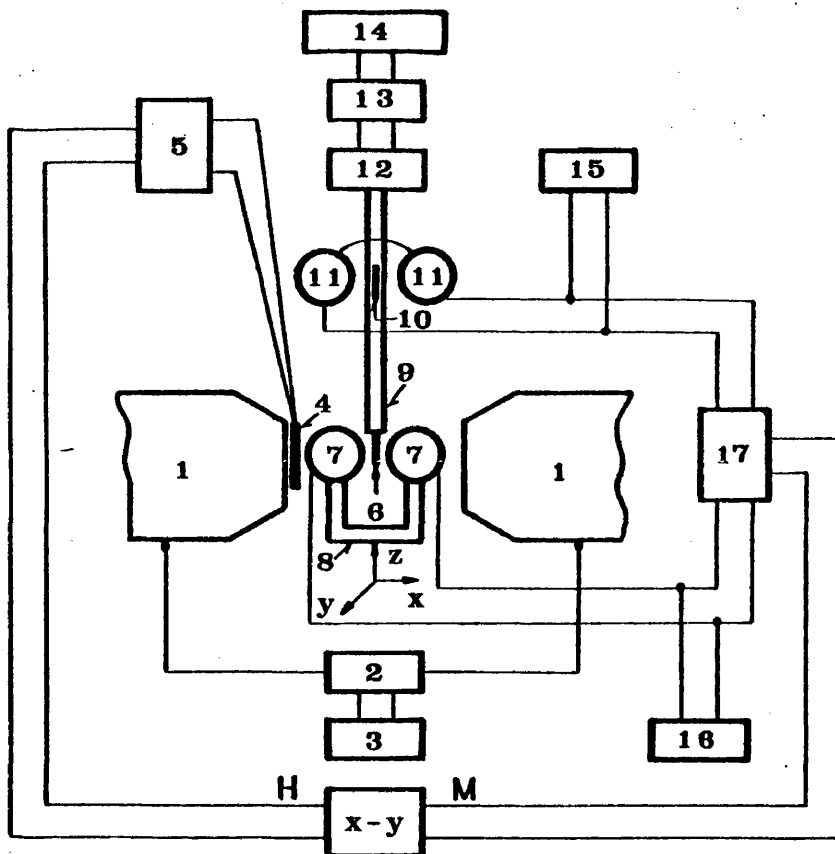


Fig. 4.5.- Esquema de la instalación magnetométrica (M.M.V.): (1) Piezas polares del electroimán; (2) Fuente de alimentación del electroimán; (3) Unidad de barrido lento; (4) Sonda Hall; (5) Gaussmetro digital; (6) Muestra problema; (7) Carretes captadores señal problema; (8) Soporte para desplazamientos micrométricos según XX, YY, ZZ; (9) Varilla vibrante; (10) Muestra de referencia; (11) Carretes captadores señal de referencia; (12) Sistema de vibración; (13) Alimentación sistema vibración; (14) Oscilador; (15) y (16) Voltímetros digitales; (17) Amplificador Lock-in; (18) Registrador (X-Y).

5. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

En general, todas las muestras utilizadas para el estudio de la MTR se han preparado por simple prensado de polvo de ferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), utilizando un molde cilíndrico de acero inoxidable y una prensa hidráulica, tratando en todos los casos de obtener muestras cilíndricas de aproximadamente igual altura con el fin de que las diferencias en el factor desimanador no fuesen en el peor de los casos superiores al 2%, y para una misma serie de ensayos del orden del 1%. Cuando muestras diferentes se utilizaron, indistintamente, para un mismo tipo de medidas, se procuró elegir las entre aquellas que presentaban una menor diferencia de solo algunas unidades por mil en el factor desimanador.

Tanto el diámetro como la altura fueron medidas con un comparador de esfera, que aprecia 0.001 mm, en diferentes puntos situados según tres direcciones diametrales, lo cual permite asegurar la medida de ambas magnitudes hasta la centésima de mm, siendo en el caso de la altura el error de algunas milésimas de mm. Asimismo, a fin de poder calcular el factor de empaquetamiento, se determinó la masa de las muestras mediante una balanza de precisión Mettler que permite apreciar hasta 0.0001 gr. Los valores particulares obtenidos para las magnitudes anteriormente reseñadas, en cada una de las muestras utilizadas en el presente trabajo, se detallan en la Tabla III.

Dado que las muestras, sobre todo durante las primeras manipulaciones, manchaban ligeramente, y extremando las precauciones, hemos anotado las pérdidas de masa experimentadas durante las manipulaciones para alguna de las muestras estudiadas. Así por ejemplo, para la T.4, en todas las manipulaciones correspondientes a los diez primeros procesos de calentamiento-enfriamiento y medidas magnéticas, se observó una pérdida total acumulada de masa del 0.2 %; siendo de destacar que la pérdida de masa durante el primer proceso fué del 0.09 %, mientras que en el décimo solo alcanzó el 0.01 %. Lo cual indica que, a partir de los diez primeros ensayos, las pérdidas relati-

TABLA III

Características de las muestras utilizadas en las medidas de MTR

SERIE F

Muestra (nº)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	D _z	Masa (gr)	F
F 0	9.79 ₇	15.49	0.417	6.928 ₉	0.710
F 1	10.08 ₃	15.48	0.410	7.030 ₀	0.702
F 2	10.00 ₈	15.49	0.412	6.959 ₂	0.699
F 3	10.01 ₆	15.50	0.412	6.935 ₆	0.695
F 4	10.02 ₁	15.49	0.412	6.934 ₉	0.696
F 5	9.99 ₈	15.51	0.413	6.928 ₂	0.694
F 6	10.02 ₀	15.52	0.412	6.930 ₁	0.693
F 7	9.98 ₄	15.51	0.413	6.912 ₈	0.694
F 8	9.98 ₂	15.52	0.413	6.915 ₂	0.693
F 9	9.96 ₇	15.49	0.413	6.926 ₆	0.698
F 10	9.75 ₁	15.49	0.417	6.879 ₉	0.710
F 11	9.96 ₆	15.48	0.413	6.936 ₉	0.701

SERIE T

T 1	9.82 ₃	15.45	0.416	6.920 ₇	0.712
T 2	9.84 ₂	15.44	0.416	6.915 ₆	0.710
T 3	9.85 ₈	15.50	0.416	6.922 ₁	0.705
T 4	9.86 ₈	15.48	0.415	6.917 ₆	0.706
T 5	9.91 ₂	15.50	0.414	6.900 ₄	0.699
T 6	9.95 ₀	15.49	0.413	6.908 ₄	0.698

TABLA III (Continuación)

SERIE E

Muestra (nº)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	D _z	Masa (gr)	f
E 1	9.89 ₀	15.45	0.414	6.290 ₆	0.643
E 2	9.92 ₆	15.47	0.413	6.610 ₄	0.671
E 3	9.84 ₇	15.49	0.416	6.757 ₉	0.690
E 4	9.84 ₉	15.51	0.416	6.914 ₁	0.703

SERIE H

Muestra (nº)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	D _z	Masa (gr)	f	Molienda (Horas)
H 0	9.73 ₀	15.49	0.418	6.782 ₈	0.701	-
H d	9.78 ₅	15.50	0.417	6.426 ₇	0.660	1/6
H t	9.76 ₉	15.50	0.418	6.020 ₇	0.618	1/2
H 1	9.77 ₁	15.50	0.418	5.887 ₀	0.605	1
H 3	9.98 ₇	15.50	0.413	5.873 ₄	0.591	3
H x	9.81 ₆	15.50	0.417	5.712 ₂	0.584	10
H T	9.91 ₆	15.43	0.413	5.368 ₂	0.548	30
H N	9.62 ₈	15.24	0.417	4.454 ₄	0.481	90

SERIE S

Muestra (nº)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	D _z	Masa (gr)	f	Composición (%)	Δ Sa ²⁺
S 0	9.80 ₁	15.48	0.417	5.157 ₃	0.530	estequiom.	
S 1	9.94 ₈	15.49	0.413	5.156 ₄	0.521	- 2	
S 2	9.93 ₆	15.49	0.413	5.158 ₄	0.522	+ 2	
S 3	9.91 ₇	15.48	0.414	5.158 ₉	0.523	- 5	
S 4	9.88 ₂	15.49	0.415	5.161 ₃	0.525	+ 5	

vas de masa resultan prácticamente despreciables.

5.1. Materiales y condiciones de obtención

Aunque, para el estudio de los procesos de MTR, ha sido utilizado siempre un único compuesto, ferrita de bario, podemos considerar desde un punto de vista magnético tres tipos de materiales, claramente diferenciados, dada la influencia que las condiciones de preparación tienen en las propiedades magnéticas convencionales como: la imanación remanente $4\pi M_r = B_r$, y el campo coercitivo H_{ci} ; sobre las cuales presentan una acusada influencia factores tales como: temperatura del tratamiento térmico de formación del material, tamaño de partícula y estequiometría; según se ha puesto de manifiesto en las consideraciones hechas en los epígrafes 1.2 y 1.3.

El primer material empleado, que denominaremos tipo C, es un polvo de ferrita de bario de características similares a los materiales comerciales, obtenido por un método convencional a temperaturas del orden de 1100°C , con valores relativamente elevados de $H_{ci} = 3025 \text{ Oe}$. Este material ha sido el utilizado para la preparación de las muestras de las series F, T y E de la Tabla III, empleadas tanto en los ensayos previos como en los estudios sistemáticos que constituyen el núcleo principal de medidas realizadas a fin de analizar los diferentes procesos y mecanismos de MTR.

Un segundo material que designaremos tipo H, por corresponder exclusivamente a dicha serie H de muestras de la Tabla III, fue preparado mediante un tratamiento térmico a temperatura muy elevada de 1350°C , con el fin de lograr un tamaño de grano suficientemente grande, puesto de manifiesto por su bajo valor de $H_{ci} = 254 \text{ Oe}$, y que permite, según las consideraciones expuestas en el epígrafe 1.3, mediante posterior reducción por molienda, estudiar la variación de las propiedades termomagnéticas con el tamaño de partícula D, y observar si existe como en el caso de H_{ci} un valor crítico D_c .

En la obtención de los dos materiales anteriormente reseñados la

proporción de los componentes utilizados, Fe_2O_3 y CO_3Ba , fué la correspondiente a la composición estequiométrica de la ferrita $6\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{BaO}$. Para ello, se pesaron en una balanza Mettler (precisión 0.0001 gr) las cantidades necesarias en la proporción $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $1\text{CO}_3\text{Ba}$. Estos componentes, debidamente mezclados, se sometieron a un tratamiento térmico, durante el cual tiene lugar la descomposición del carbonato y reacción en estado sólido para formar así la ferrita de bario. Dichos tratamientos térmicos, realizados utilizando un horno Limberg programable, consistieron en un calentamiento rápido hasta 500°C , seguido de una lenta subida, a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, hasta alcanzar la temperatura máxima la cual se mantuvo constante durante 2 h., descendiendo finalmente a $2^\circ\text{C}/\text{min.}$ durante el enfriamiento hasta 800°C , a cuya temperatura se apaga el horno dejándolo enfriar hasta la temperatura ambiente.

El análisis de rayos X de una de estas muestras dió el diagrama típico correspondiente a la ferrita de Ba, no detectándose presencia alguna de Fe_2O_3 sin reaccionar.

El tercer y último tipo de material utilizado para estudiar la influencia de las desviaciones de la estequiometría en la MTR, y con el cual se prepararon las muestras de la serie S dadas en la Tabla III, fué obtenido mediante tratamiento térmico a 1000°C , con iguales velocidades de calentamiento y enfriamiento que las reseñadas anteriormente, pero manteniendo la temperatura máxima constante durante 4 h. Dada la baja temperatura de formación, el tamaño L de partícula, que resulta del quebrantamiento o ligera pulverización posterior, poco tendría que ver, en este caso, y de acuerdo con las consideraciones ya apuntadas en el epígrafe 1.3, con los valores de H_{ci} ; según se pone de manifiesto por los altos valores de $H_{ci} = 3150$ (Oe) que presenta el material recién obtenido y antes de ser sometido a proceso de quebrantamiento o molienda alguna. El tamaño a considerar ahora, a efectos magnéticos, deberá ser el tamaño de grano o cristal resultante en el proceso de formación del material.

5.2. Características y utilización específica de las muestras

Todas las muestras de las tres series designadas por F, T, y E (Tabla III), fueron preparadas dividiendo en varias fracciones un único material de polvo de ferrita del tipo C.

Las muestras de la serie F, utilizadas en los ensayos previos de MTR reseñados en el epígrafe 6.1, fueron prensadas añadiendo, en alguna de ellas, una pequeña cantidad de aglomerante consistente en: araldit para la F.0, y alcohol polivinílico a la F.10; lo cual tenía por objeto facilitar el desmoldeo de la pastilla y evitar posteriores pérdidas de polvo en las manipulaciones a que ésta sería sometida. Las restantes muestras de esta serie se prensaron, simplemente, humedeciendo el polvo con unas gotas de etanol, y con posterioridad, una vez formada la pastilla, impregnando ésta superficialmente con un "spray" de laca.

Las muestras de la serie T, utilizadas en los ensayos sistemáticos que constituyen el núcleo principal de medidas para los distintos procesos de MTR estudiados, se prensaron utilizando, exclusivamente, unas gotas de etanol, prescindiendo de la impregnación con laca a partir de la T.3, por haber sido observadas algunas anomalías en la repetitividad de resultados, que pensamos pudieran deberse al efecto reductor que sobre la ferrita ocasiona una atmósfera empobrecida en oxígeno, como consecuencia de la combustión de la laca o araldit durante el tratamiento térmico a que se somete la muestra en los estudios de MTR.

Las muestras de la serie E, utilizadas para estudiar la influencia del empaquetamiento en los valores de la MTR, fueron también preparadas, como las de la serie T, sin otro aglomerante que unas gotas de etanol para humedecer ligeramente el polvo de ferrita antes del prensado. Dichas muestras E se diferencian, exclusivamente, en los factores de empaquetamiento, reseñados en la Tabla III, obtenidos para distintos valores de la presión comprendidos entre 560 y 2500 Kg/cm².

La serie H, destinada al estudio de la variación de la MTR con el tamaño de partícula, fué obtenida con diferentes tiempos de molienda según se detalla en la Tabla III. Dicho proceso de molienda, al cual se somete el material después de haber sido quebrantado en un mortero de Abeg, se efectúa mediante un molino programable, en tiempo y velocidad, con bolas de carburo de W, las cuales, dada su alta densidad y dureza, resultan mucho más eficaces que las de ágata que se emplearon en los restantes ensayos.

Con el fin de consolidar y hacer más manejables las muestras, dado que no se utilizó en su elaboración aglomerante alguno, éstas, después de prensadas, fueron sometidas a un prolongado tratamiento térmico, durante 24 horas, a una temperatura $T = 800^{\circ}\text{C}$ ligeramente superior a la máxima alcanzada durante los procesos de MTR. Con ello se logra un doble objetivo, dado que además de compactar ligeramente el material, las partículas extremadamente finas tenderán a desaparecer durante el proceso general de recristalización que experimenta el material y que eliminará en parte las tensiones y defectos ocasionados por la molienda, obteniendo así muestras con menor dispersión en el tamaño de partícula, y que presentan mayor estabilidad y valores reproducibles tanto de H_{ci} como de MTR.

Por último, las muestras de la serie S se prepararon: la S0 pesando los componentes Fe_2O_3 y CO_3Ba en las proporciones correspondientes a la composición estequiométrica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, igual que todas las series anteriores; y las restantes muestras con desviaciones de ± 2 y $\pm 5\%$ en Ba^{++} respecto a dicha estequiometría, según se detalla en la Tabla III. Análogamente a las muestras de la serie H, las S fueron también sometidas, antes de los ensayos de MTR, a un tratamiento térmico a 800°C durante 24 horas.

6. ENSAYOS PREVIOS. PRIMEROS RESULTADOS

En este capítulo vamos a reseñar: por un lado, los ensayos previos y resultados obtenidos utilizando la instalación elemental con horno convencional (IEHC) descrita en el apartado 4.2; así como también, unos primeros ensayos experimentales realizados con la instalación específica (IEHS) para producción y control de MTR.

Estas dos series de ensayos sirvieron, fundamentalmente, la primera para un más adecuado diseño de la instalación definitiva, y ambas, para tener un primer conocimiento del complejo comportamiento termomagnético del material, lo cual nos condujo a modificar las técnicas experimentales fijando unas nuevas y más rigurosas condiciones de operación, bajo las cuales se desarrollaron posteriormente los estudios sistemáticos cuyos resultados presentamos en el capítulo VII.

6.1. Ensayos previos con la instalación (IEHC)

Los ensayos previos y resultados obtenidos con esta instalación, utilizando las muestras de la serie F, reseñadas en el capítulo 5, los agrupamos como sigue: 1º dependencia de la imanación termorremanente M_R con la temperatura para distintos valores del campo; 2º variación de M_R con la temperatura para diferentes tiempos de estabilización a la temperatura máxima alcanzada en el proceso térmico; 3º dependencia de M_R con el campo para distintas temperaturas; 4º variación de M_R con el campo para diferentes tiempos de estabilización.

El modo de operar, común para todos los ensayos anteriormente reseñados, consiste en someter la muestra a un proceso de calentamiento hasta una cierta temperatura máxima $T_{\text{máx}}$, la cual se mantiene estabilizada durante un tiempo t . Una vez alcanzada la $T_{\text{máx}}$ deseada se aplica un campo H que se mantiene constante durante el tiempo de estabilización, así como también a lo largo del proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente,

alcanzada la cual, la muestra se extrae del horno, procediendo a continuación a medir su M_R .

En cuanto a repetitividad de resultados se refiere, señalaremos las serias dificultades encontradas en los procesos asistemáticos, en número y condiciones, realizados con las muestras F-I y F-II, donde ha podido observarse que la muestra recuerda de alguna manera la $T_{m\acute{a}x}$ a la cual fué sometida en el tratamiento precedente, así como el número y duración de los tratamientos anteriormente experimentados, habiéndose observado variaciones de M_R que pueden llegar a ser del 5 %. Era indudable, pues, la necesidad de operar en una forma sistemática, alcanzando en cada proceso una temperatura máxima igual o mayor que en el proceso anterior, así como someter las muestras a un número similar de tratamientos.

12.- En el estudio sobre la variación de M_R con la temperatura $T_{m\acute{a}x}$ para distintos valores del campo H , el tiempo de estabilización a $T_{m\acute{a}x}$ fué $t = 30$ minutos. Dado que se utilizaron muestras distintas, si bien preparadas con el mismo polvo de ferrita, para cada uno de los valores de H se procuró que todas ellas experimentaran sistemáticamente tratamientos térmicos similares en condiciones y número, con objeto de hacer comparables los resultados obtenidos, teniendo así en cuenta las puntualizaciones reseñadas anteriormente con respecto a la repetitividad de resultados. Una excepción, respecto a las condiciones anteriormente apuntadas, la constituyen los ensayos correspondientes a $H = 0.37_6$ (Oe), realizados utilizando la muestra F-0; la cual, por otra parte, presenta una geometría ligeramente diferente (véase Tabla III, capítulo 5).

En la Fig. 6.1 se muestra la variación de M_R con $T_{m\acute{a}x}$ para distintos valores de H . En todas las curvas, incluida la correspondiente a F-0, se observa un máximo relativo que resulta más acusado y ligeramente desplazado, hacia valores mayores de T , a medida que aumenta el campo H .

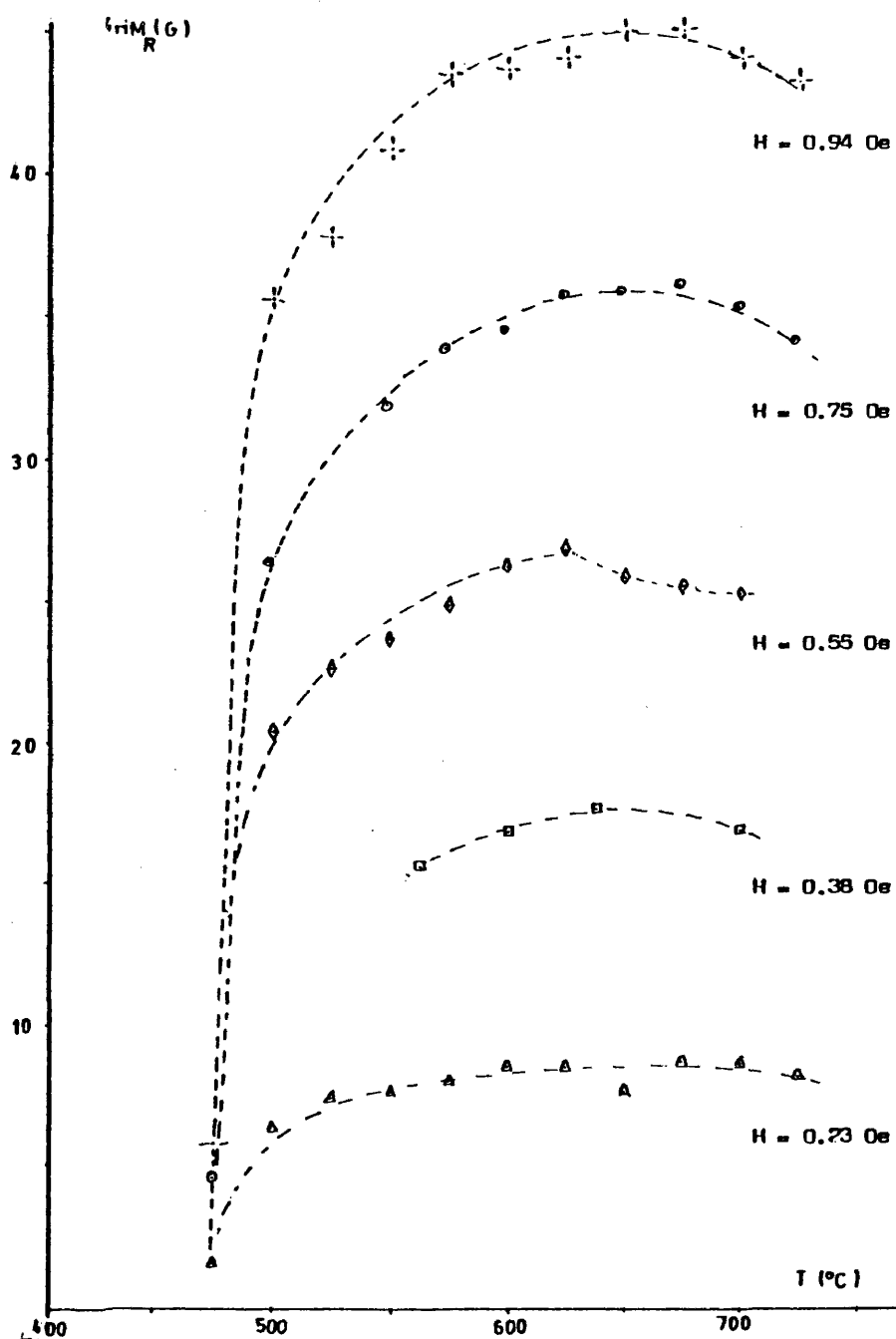


Fig. 6.1.- Variación de M_R con la temperatura máxima para H_{cte} .

Hemos de resaltar el hecho de que este máximo aparezca para valores de T muy superiores a la temperatura de Curie de la ferrita, $T_c = 450^\circ\text{C}$. Ahora bien, teniendo en cuenta que durante los distintos procesos térmicos, que corresponden a cada uno de los puntos de una misma curva, el campo se mantiene constante y aplicado siempre hasta la temperatura ambiente, los sorprendentes resultados experimentales apuntados nos muestran que, en alguna medida, en el material se bloquea una cierta imitación remanente por la acción de un campo aplicado a $T \gg T_c$.

2º.- En la Fig. 6.2 se representan los valores obtenidos para la variación de M_R con la temperatura máxima, a campo constante $H = 0.56_4 \text{ Oe.}$, para dos tiempos de estabilización diferentes: uno de $t = 30$ minutos, representado en la gráfica con puntos \diamond ; y otro alrededor de 100 veces menor, $t \approx 20 \text{ s}$, representado con círculos \odot . Como puede apreciarse, si bien los valores obtenidos difieren de modo apreciable, se mantiene la ley de variación y el valor crítico de $T_{\text{máx}}$ correspondiente al máximo de M_R .

3º.- Con respecto a la variación de M_R con el campo aplicado manteniendo constante la temperatura, la Fig. 6.3 muestra los resultados obtenidos para tres valores diferentes de $T_{\text{máx}} \gg T_c$. En los tres casos se observa, en primer lugar, una variación de M_R prácticamente lineal con H , de acuerdo con la expresión [2 - 6] deducida para M_R (véase capítulo 2). Los resultados experimentales ponen también de manifiesto que la variación de las pendientes de las rectas con la $T_{\text{máx}}$, es más acusada para temperaturas bajas que en las más elevadas.

Asimismo, queremos reseñar que las tres rectas coinciden prácticamente en el punto de corte con el eje H , para el valor $5 \times 10^{-2} \text{ Oe.}$, el cual corresponde al campo local en el interior del solenoide ($H_{\text{ap}} = 0$) debido al campo terrestre.

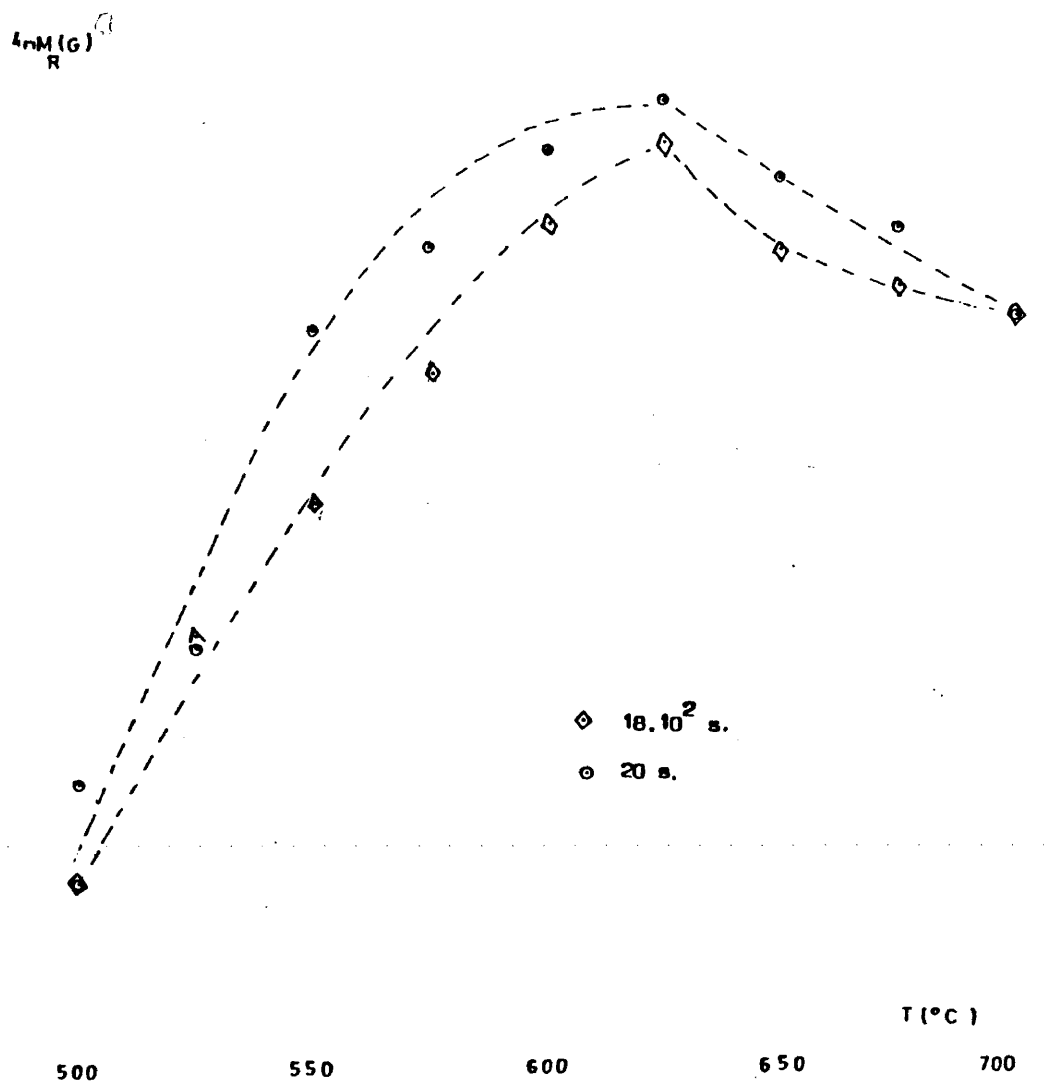


Fig. 6.2.- Variación de M_R con la T_{\max} a H_{cte} para diferentes tiempos de estabilización.

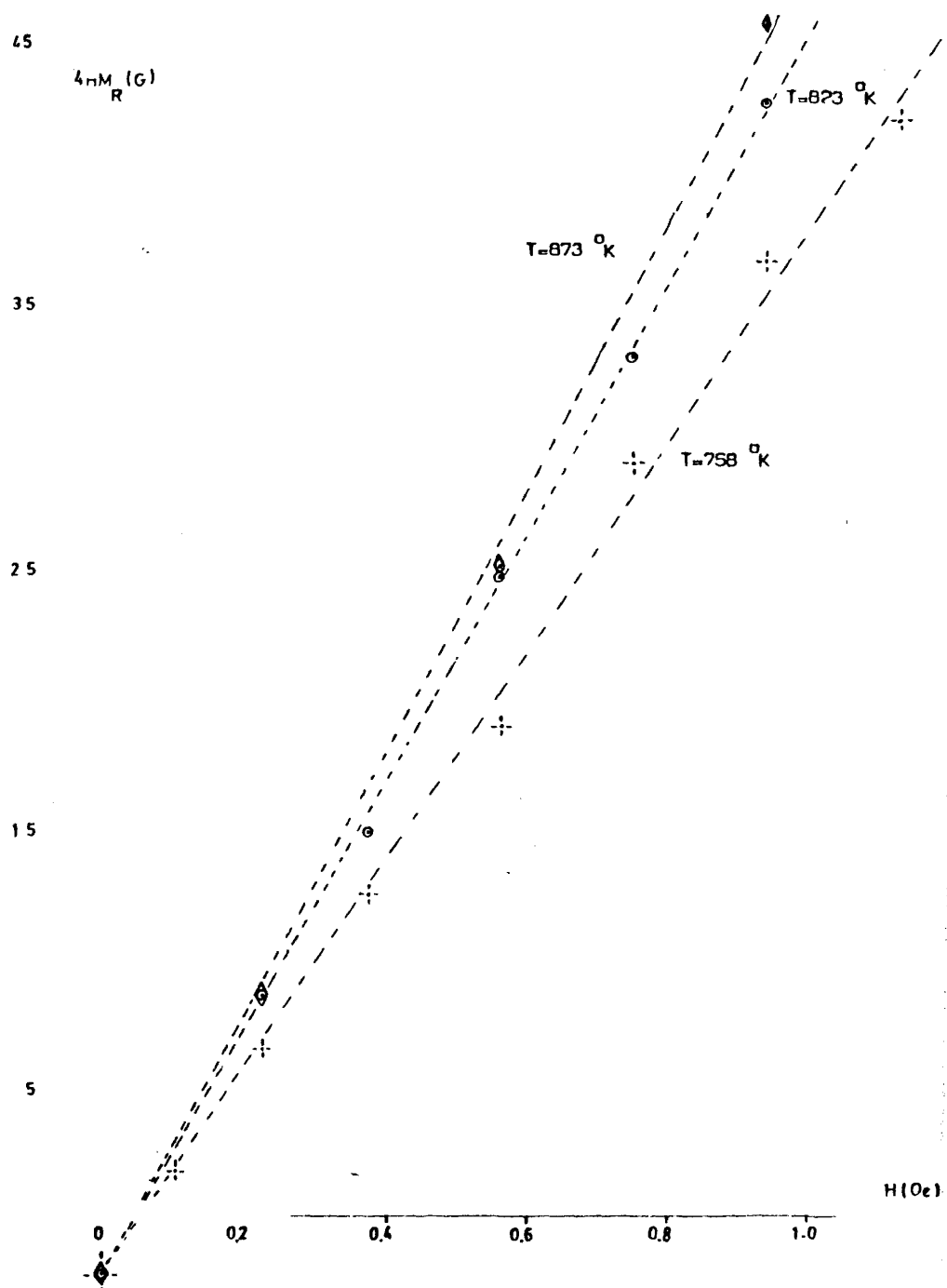


Fig. 6.3.- Variación de M_R con H aplicado a T_{max} constante

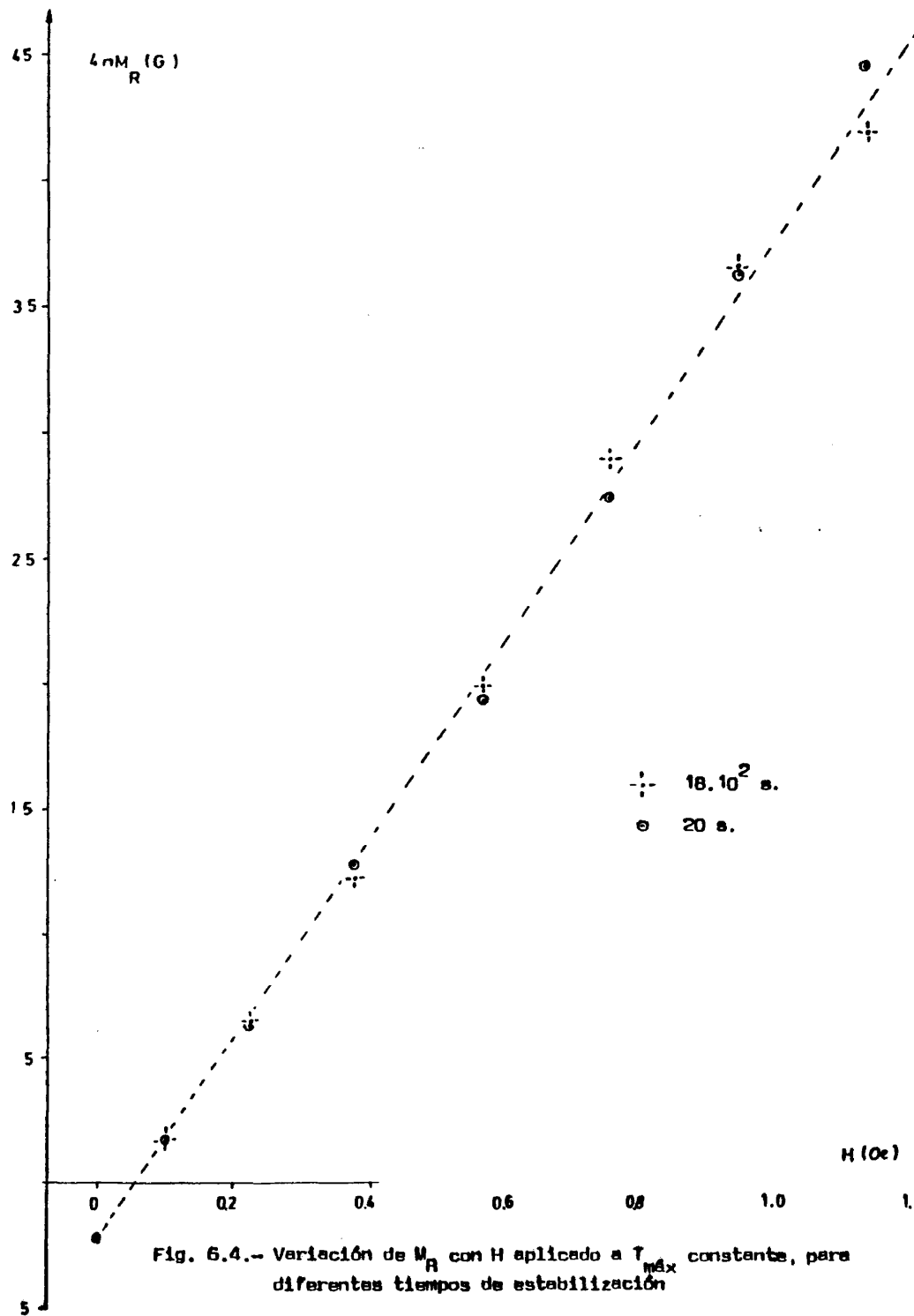
4º.- Finalmente, en la Fig. 6.4 se muestra la variación de M_R con el campo, manteniendo constante la temperatura $T_{m\acute{a}x} = 758^{\circ}\text{C}$, para dos tiempos de estabilización muy diferentes: $t = 30$ minutos y $t = 20$ s; no observándose se variación apreciable alguna al variar t , dado que las pendientes de ambas rectas resultan ser prácticamente iguales.

6.2. Primeros ensayos con la instalación (IEHS)

En estos primeros ensayos con la nueva instalación para inducción de MTR, tendentes a analizar la repetitividad de resultados, se siguió en líneas generales el mismo modo de operación empleado en los ensayos anteriores (apartado 6.1.), y que consiste en someter la muestra a un proceso de calentamiento hasta la $T_{m\acute{a}x}$, alcanzada la cual se aplica un campo H que se mantiene constante durante los procesos de estabilización y enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Dado que, como se puso de manifiesto en los ensayos previos, la reproducción de resultados parecía venir afectada por el número y condiciones de los procesos térmicos sufridos anteriormente por la muestra, se trató de poner de manifiesto dicho fenómeno, de manera sistemática, mediante la siguiente experiencia: Dos muestras prácticamente iguales, la I-I y la I-II, en estado virgen, ésto es, que no habían sufrido tratamiento térmico alguno, se sometieron a procesos de MTR mediante calentamientos y enfriamientos que siguen dos secuencias inversas. Con la muestra I-I, los tratamientos térmicos, partiendo del valor inferior de $T_{m\acute{a}x}$, siguen un proceso ascendente, o sea, $T_{m\acute{a}x}$ creciente; mientras que con la I-II, partiendo del valor más elevado de $T_{m\acute{a}x}$, se sigue un proceso descendente, es decir $T_{m\acute{a}x}$ decreciente.

En la Fig. 6.5, que muestra los resultados experimentales obtenidos, se representan con puntos negros \bullet los valores de M_R para $T_{m\acute{a}x}$ creciente, y con puntos Δ los correspondientes a $T_{m\acute{a}x}$ decreciente. Estos ensayos se completaron realizando con la muestra I-I un proceso descendente, $T_{m\acute{a}x}$



- 63 -

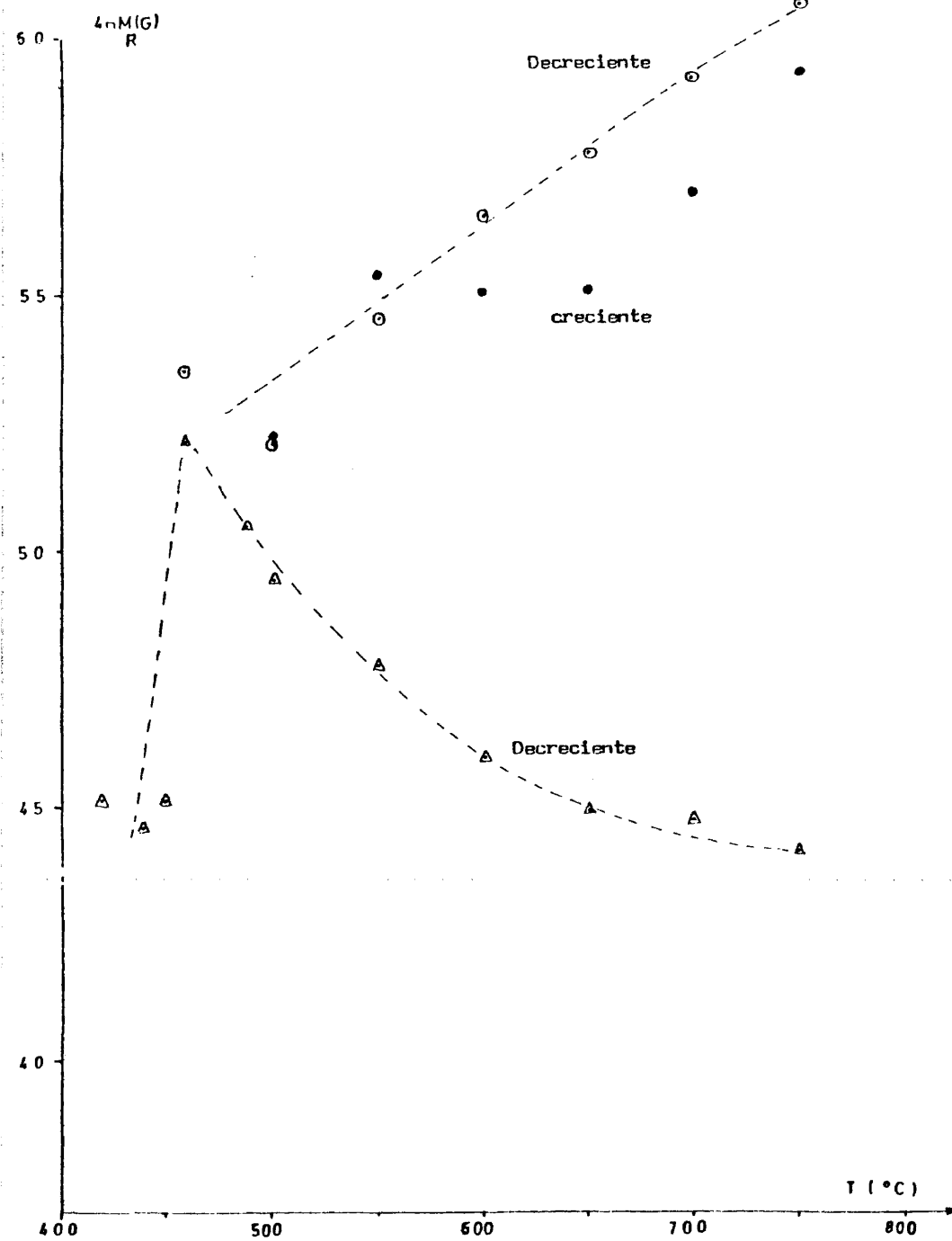


Fig. 6.5.- Variación de M_R con la $T_{\text{máx}}$, creciente o decreciente

decreciente, después de haber sido sometida dicha muestra al proceso ascendente anteriormente expuesto. Los valores así obtenidos para M_R se representan con círculos \odot en la misma Figura 6.5.

Como puede observarse en las gráficas reseñadas, cuando se parte de muestras en estado virgen, la M_R es siempre creciente, tanto si $T_{m\acute{a}x}$ sigue un proceso creciente como decreciente. Por el contrario, una vez que el material ha alcanzado una cierta $T_{m\acute{a}x}$, al someterlo a nuevos procesos térmicos, para valores decrecientes de $T_{m\acute{a}x}$, la M_R decrece.

En cualquier caso, todas las curvas tienden a converger hacia un mismo valor de M_R cuando $T_{m\acute{a}x}$ se aproxima a la temperatura de Curie, disminuyendo bruscamente M_R al hacerse $T_{m\acute{a}x} < T_C$.

6.3. Discusión de resultados y conclusiones

Los ensayos previos, detallados en los apartados 6.1 y 6.2, han servido, en primer lugar, para poner de manifiesto algunos aspectos, en cierto modo sorprendentes, sobre la fenomenología de la MTR en la ferrita de Ba, así como la complejidad que presenta su estudio, dada la influencia que en M_R tienen multitud de factores tales como: temperatura, campo aplicado, tiempo de actuación del campo, historia de los procesos termorremanentes a que ha sido sometida la muestra, etc.

Dado que por encima de la temperatura de Curie del material ($T_C = 450^\circ\text{C}$), según ponen de manifiesto los resultados experimentales, parece existir un acusado "efecto de memoria", y como éste pudiera ser debido a un débil ferromagnetismo parásito del tipo del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, componente principal en la ferrita, se hacía preciso, para lograr la necesaria repetitividad en los resultados, borrar previamente dichos efectos de memoria, calentando para ello la muestra por encima de la temperatura de Curie ($T_C = 673^\circ\text{C}$) del débil ferromagnetismo apuntado (57).

Por otro lado, con el fin de partir siempre del estado de desor-

den magnético más completo posible, y puesto que la temperatura de Néel ($T_N = 692^{\circ}\text{C}$) del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es superior a la de Curie, se consideró la conveniencia, para las nuevas series de ensayos a realizar, de someter la muestra antes del proceso de MTR a un calentamiento por encima de esta última temperatura.

Otro hecho puesto de manifiesto a lo largo de estas primeras medidas, que queremos resaltar, es la variación del campo compensador observada en los ensayos de desimantación térmica de las muestras ($M = 0$), por lo que se hacía necesario un minucioso y sistemático control de las variaciones debidas al campo magnético local, cuyo detalle puede verse en el apéndice IV.

Son de destacar, en fin, las acusadas diferencias que presentan los valores de M_R en las figuras 6.1 y 6.2 con respecto a las de la Fig. 6.5, donde no aparece el máximo de M_R observado en las dos primeras. Esto posiblemente sea debido a la presencia, en el caso de la instalación (IEHS), del campo alterno producido por el elemento calefactor, campo que, al ser retirado después de aplicar el campo continuo H , se superpone a éste dando lugar a una imanación remanente de tipo anhisterética. Debe tenerse en cuenta, además, que el valor de dicho campo alterno no permanecía constante en los diferentes ensayos, ni era hasta entonces debidamente controlado.

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, en conclusión, formulamos las modificaciones fundamentales introducidas en el modo de operar para los sucesivos ensayos de MTR, que son las siguientes:

- 1º.- Someter las muestras, inicialmente, a un proceso de estabilización, que consiste en un tratamiento térmico prolongado a temperatura ligeramente superior a la máxima empleada en los ensayos de MTR.
- 2º.- Calentamiento de la muestra, en cada ensayo de MTR, siempre hasta la temperatura $T = 740^{\circ}\text{C}$, claramente por encima de la temperatura de Néel del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

- 3º.- Desimanación en campo alterno descendente, a la temperatura máxima alcanzada, antes de aplicar el campo continuo H inductor de MTR.
- 4º.- Mantenimiento durante todo el proceso térmico de un campo compensador.
- 5º.- Aplicar el campo continuo H durante el proceso de enfriamiento, una vez anulado el campo alterno producido por el elemento calefactor.
- 6º.- El campo aplicado H, productor de MTR, se superpone al campo compensador sin cortar éste en ningún momento, a fin de evitar efectos parásitos temporales.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En todos los ensayos de MTR, a que hacemos referencia en este capítulo, se ha empleado el siguiente proceso operativo, utilizando la instalación IEHS descrita en el epígrafe 4.1.

- 1º.- Calentamiento de la muestra, en cada ensayo, hasta la temperatura máxima común de 740°C , con la misma velocidad de calentamiento en todos los casos.
- 2º.- A la temperatura máxima señalada de 740°C , desimación anhisterética en campo alterno decreciente, utilizando el módulo 4 de la IEHS, con reducción del campo a cero en un intervalo de tiempo que es el mismo en todos los ensayos.
- 3º.- A partir de la anulación del campo alterno calefactor, que opera a su vez como campo alterno variable desimador, se inicia el proceso de enfriamiento con velocidad controlada, idéntica en todos los ensayos, mediante el módulo 6.
- 4º.- Mantenimiento, durante todo el proceso térmico (calentamiento - enfriamiento), de un campo magnético compensador del campo terrestre local.
- 5º.- Durante el proceso de enfriamiento, aplicación de un campo continuo en el intervalo de temperaturas seleccionado. Este campo, inductor de MTR, se superpone al campo compensador, sin cortar éste en ningún momento, utilizando para ello el módulo 2.
- 6º.- Extracción de la muestra para su medida, a la temperatura ambiente, en la instalación correspondiente al epígrafe 4.2.1.

A continuación, y antes de entrar en la descripción de los resultados de forma sistemática, vamos a hacer algunas precisiones con objeto de aclarar, mediante adecuada nomenclatura, la presentación de los resultados.

Hemos observado y estudiado por separado dos tipos radicalmente diferentes de MTR, con distintos órdenes de magnitud, debidos sin duda a mecanismos de MTR muy diversos. Para diferenciar estas imanaciones termorremanentes, que en general designaremos por M_R , vamos a llamar M_T a la imanación termorremanente de orden superior y M_t a la de orden inferior; siempre que sea necesario referirse a una en concreto y no esté suficientemente aclarado en el contexto de cual de ellas se trata.

M_T es la imanación termorremanente inducida por un débil campo magnético, aplicado durante todo el proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, desde una temperatura próxima a la de Curie (450°C para la ferrita de Ba). Dicha MTR resulta ser del orden de 6×10^3 veces superior a la imanación remanente creada isotérmicamente a 20°C con iguales valores del campo aplicado.

M_t es la imanación termorremanente inducida por un campo débil, al aplicar éste durante el proceso de enfriamiento, en un intervalo variable de temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 , claramente por encima de la temperatura de Curie.

7.1. Variación de M_R con la temperatura a campo constante

En los ensayos previos pudimos apreciar, como hemos reseñado en el capítulo 6, la acusada influencia que en la M_R tiene la temperatura a la cual aplicamos el campo, así como la existencia para distintos valores del campo aplicado de un máximo relativo en las curvas de variación de M_R con la temperatura a la que se aplica dicho campo.

Conocido cualitativamente este fenómeno, se trata ahora de realizar con la instalación específica (IEHS) un examen minucioso y sistemático de la citada ley, para lo cual se han utilizado dos muestras distintas, la T 3 y la T 4, reseñadas en la Tabla III (capítulo 5) en donde puede apreciarse la similitud de características de ambas.

Los resultados experimentales obtenidos, con dichas muestras, para la variación de M_R en función de la temperatura T a la cual se aplica el campo $H = 0.85$ Oe, hasta la temperatura ambiente, se representan en la Figura 7.1.

Un minucioso análisis de esta curva experimental nos lleva a diferenciar los tramos siguientes: Un primer tramo, donde la M_R es prácticamente nula para valores del campo aplicado H del orden de magnitud del campo magnético terrestre, que abarca desde la temperatura ambiente (20°C) hasta valores del orden de los $350-400^\circ\text{C}$.

Un segundo tramo, desde los 400 a los 450°C , donde la M_R medida a la temperatura ambiente comienza a ser significativa, experimentando a una temperatura crítica T_B un brusco ascenso hasta valores en los que tiende a estabilizarse. En este intervalo se observa de modo inequívoco una transición de fase magnética en torno a T_B , de cuya determinación nos ocuparemos detenidamente en el epígrafe 7.4.1-B.

Un tercer tramo, entre los 450 y 550°C , en el que la M_R medida a la temperatura ambiente experimenta una ligera subida, y donde existe una zona intermedia que puede situarse en torno a los $523 \pm 10^\circ\text{C}$, en la cual, prácticamente, la pendiente se anula, dado que no se observan diferencias apreciables en los valores de M_R .

Un cuarto tramo, comprendido entre los 550 y 600°C , en el que la M_R , medida a la temperatura ambiente, presenta un raro fenómeno magnético caracterizado por la aparición de un máximo de M_R para valores de la temperatura muy por encima de la de Curie $T_C = 450^\circ\text{C}$.

Finalmente, un quinto y último tramo por encima de los 650°C , en el que la M_R medida a la temperatura ambiente es de nuevo prácticamente constante.

Parecía obvio, a la vista de estos resultados, que nos hallába-

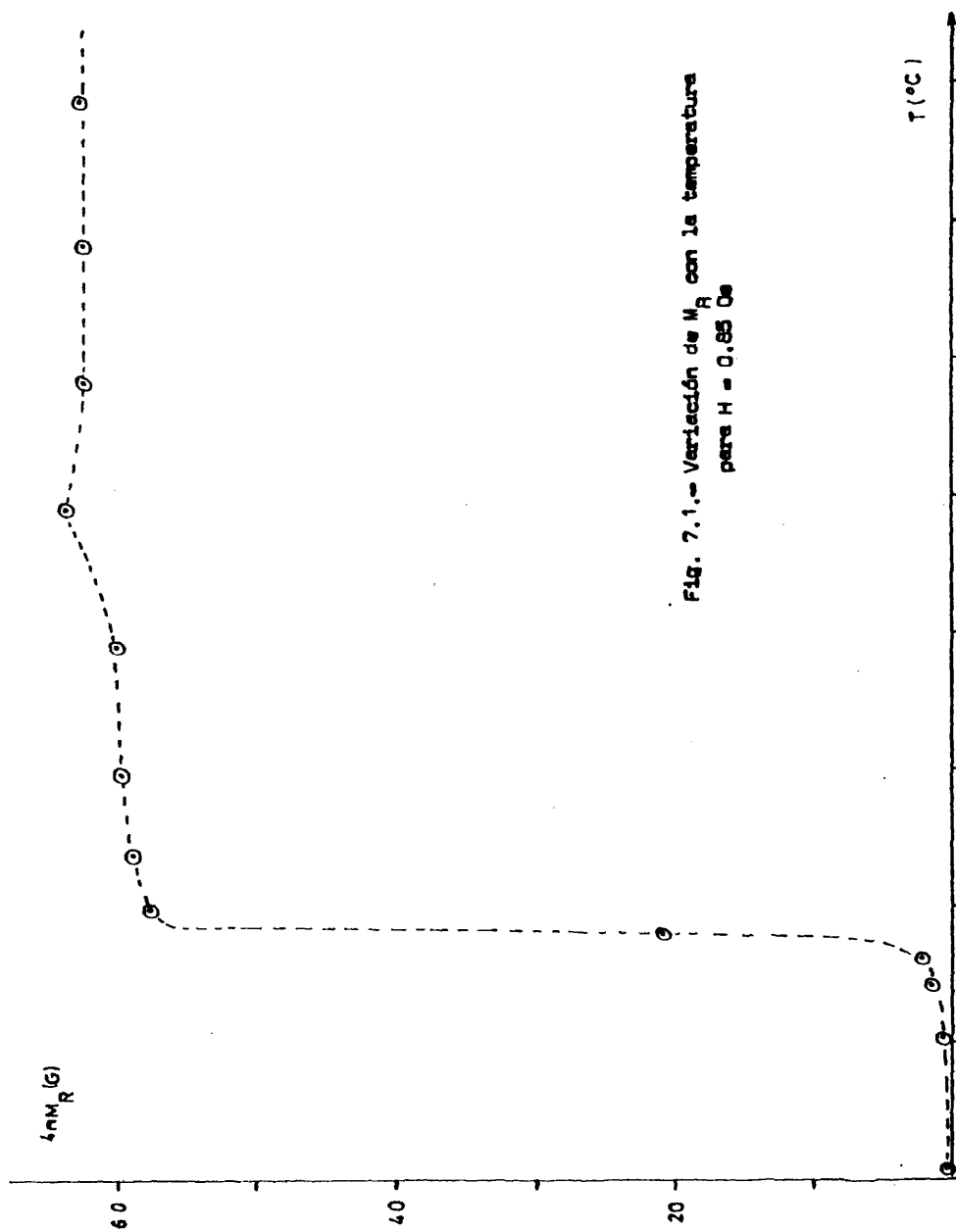


Fig. 7.1.- Variación de η_{sp} con la temperatura
para $H = 0.85$ Os

mos en presencia de un caso de superposición de dos imanaciones termorremanentes. En efecto, los tres primeros tramos apuntan de modo claro a la transición SP-ND, reseñada en la literatura y caracterizada por una temperatura crítica denominada de bloqueo $T_B < T_C$, la cual se observa nítidamente en el segundo tramo. No parece demasiado extraño, por otra parte, el ligero aumento que experimenta la MTR en el tercer tramo, que pudiera estar relacionado con la variación de $1/\chi$ con T , por encima de T_C , característica de los materiales ferrimagnéticos. Pero la aparición de un máximo relativo en el tramo cuarto, que resulta muy significativo, sólo puede explicarse mediante la superposición de dos fenómenos de MTR. Por ello, uno de los principales objetivos al cual encaminamos nuestros siguientes pasos, ha sido el estudiar y esclarecer tal superposición, mediante la anulación de la MTR correspondiente a los tres primeros tramos y que conforme hemos apuntado anteriormente denominamos M_T . No obstante, antes de acometer esta tarea, vamos a analizar la variación de M_T con el campo aplicado.

7.2. Variación de M_T con el campo aplicado

Con el fin de conocer el comportamiento de la MTR con el campo magnético, en conjuntos de pequeñas partículas de ferrita de Ba, y a la vista de las consideraciones hechas anteriormente, nos limitaremos en este epígrafe a reseñar las medidas concretas correspondientes a M_T , dejando para un estudio posterior la variación de M_t con H .

Para ello, se ha estudiado la variación de M_T en el intervalo de valores del campo aplicado que va desde décimas de Oe. hasta 43.4 Oe. La temperatura a la cual se aplicaba el campo, $T = 523^\circ\text{C}$, durante el enfriamiento de la muestra, fué la misma para todos los ensayos y elegida de acuerdo con las consideraciones expuestas en el apartado anterior.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 7.2, donde la curva representa los valores de M_T para campos hasta 43.4 Oe

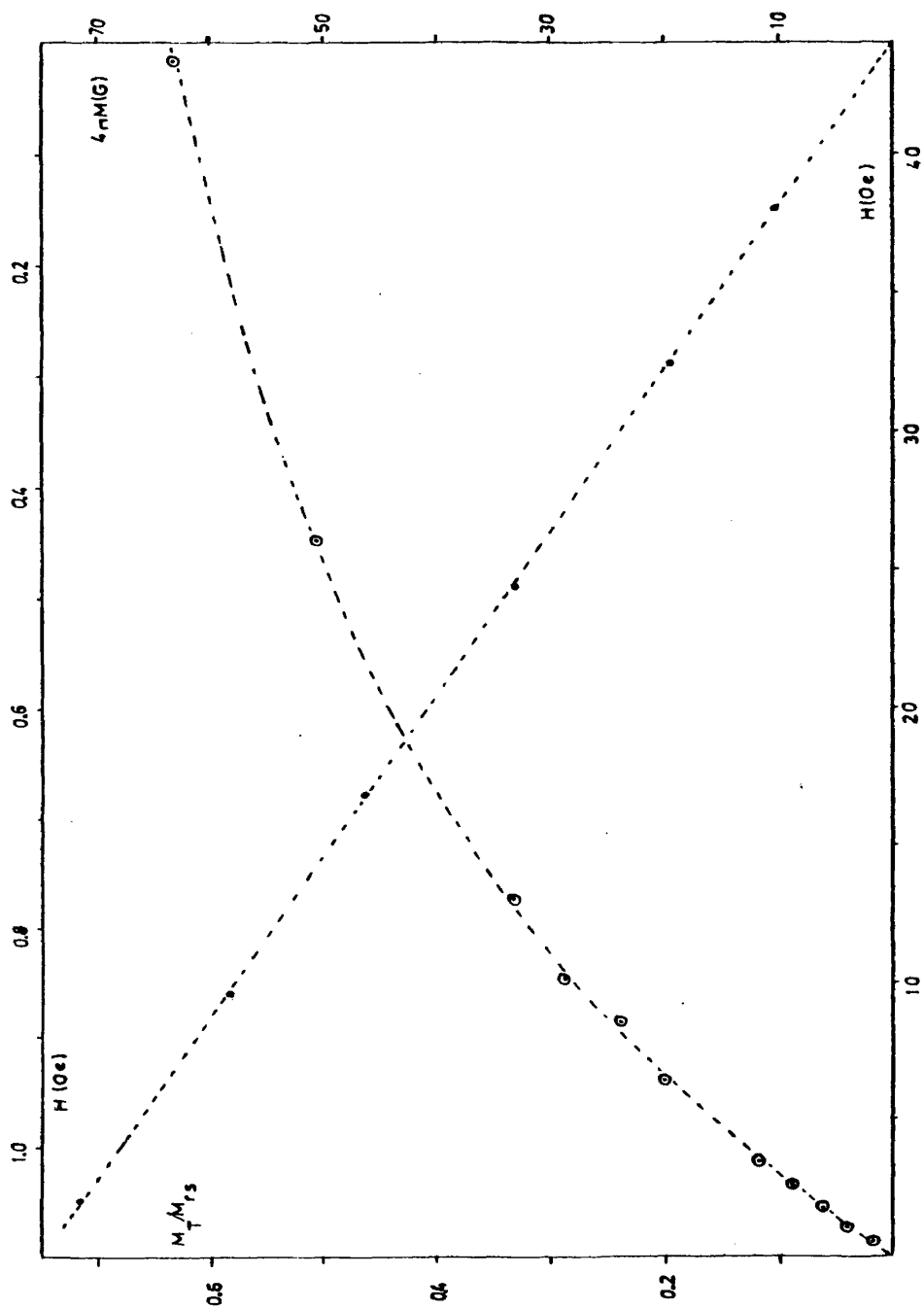


Fig. 7.2.- Variación de μ con H aplicado a $T = 523^{\circ}\text{C}$

y la recta el intervalo de campos muy débiles hasta $H \approx 1.0$ Oe.

Con respecto a estos resultados apuntaremos dos precisiones que consideramos de interés: Primera, que de acuerdo con la expresión [2 - 7] del epígrafe 2.1 es posible ajustar una función del tipo tgh, a la serie de puntos experimentales; si bien, hemos de reseñar, que la bondad del ajuste obtenido en algunos tramos, convenientemente elegidos, no se mantiene al ajustar una curva de ese tipo a toda la distribución. Segunda, que dado que el estudio de la termorremanencia lo hemos confinado preferentemente a campos muy débiles, hemos fijado nuestra atención en el tramo inicial de la curva de variación $M_T = f(H)$, para el cual resulta experimentalmente una relación lineal que se corresponde con las previsiones teóricas reseñadas en el epígrafe 2.1, para la función tgh., en el caso particular de muy pequeños valores de $H < 1.3$ Oe.

Para este intervalo de campos, a modo de dominio de Rayleigh, dada la relación de proporcionalidad $M_T \sim H$, es posible definir para la MTR una susceptibilidad irreversible inicial dada por la expresión $\chi_{iR} = MTR(H)/H$ la cual, sin duda, constituye un parámetro de caracterización idóneo a fin de estudiar el comportamiento termorremanente en conjuntos de partículas finas. Este parámetro, según era de esperar, depende del tamaño de partícula como veremos más adelante, en el epígrafe 7.4.1-A, al estudiar las muestras de la serie H con diferente grado de molienda.

7.3. Transición de fase con autoinversión de M_t

En este apartado tratamos de poner de manifiesto y analizar con detalle, para el mismo material de ferrita de Ba, un nuevo mecanismo radicalmente diferente del anterior, mediante el cual el material puede también adquirir una imanación termorremanente inducida por un campo débil aplicado durante el enfriamiento, en un intervalo variable de temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 claramente por encima de $T_C = 450^\circ \text{C}$.

Atendiendo al modo de variar el intervalo de temperaturas, durante el cual actúa el campo H , distinguiremos tres procesos de MTR con sus correspondientes familias de curvas, para distintos valores del campo H , y que designaremos como: 1º Proceso truncado de MTR; 2º proceso estrangulado de MTR y 3º Proceso truncado-inverso de MTR (véase el esquema de la Fig. 7.3)

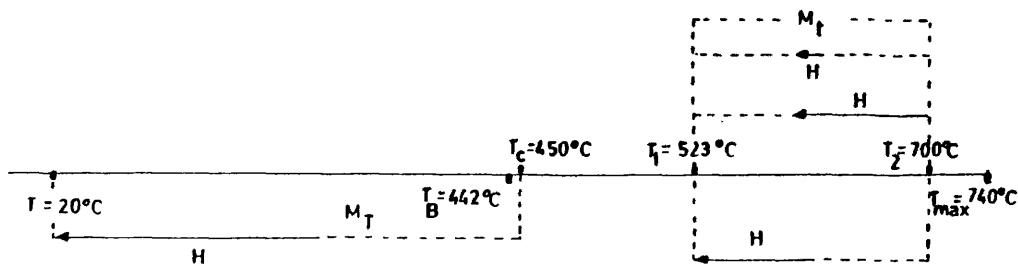


Fig. 7.3.- Intervalos de aplicación de H

En el denominado proceso truncado, el campo se aplica, durante el enfriamiento, a una temperatura constante T_2 y se corta a temperatura variable T hasta llegar a $T = T_1$, muy superior a la temperatura de Curie.

En la Fig. 7.4, podemos ver algunas de estas curvas, para diferentes valores de H , en donde se representa la M_t en función de la temperatura variable T a la cual se interrumpe el campo.

En primer lugar, queremos destacar que la M_t resulta ser (-), contraria al campo aplicado H , creciendo en valor absoluto a medida que la temperatura T a la que se interrumpe el campo disminuye, hasta una cierta temperatura crítica T_M , a partir de la cual $|M_t|$ disminuye bruscamente, auto invirtiéndose M_t para los valores más bajos del campo H .

Para no hacer demasiado confusa la figura se han representado so

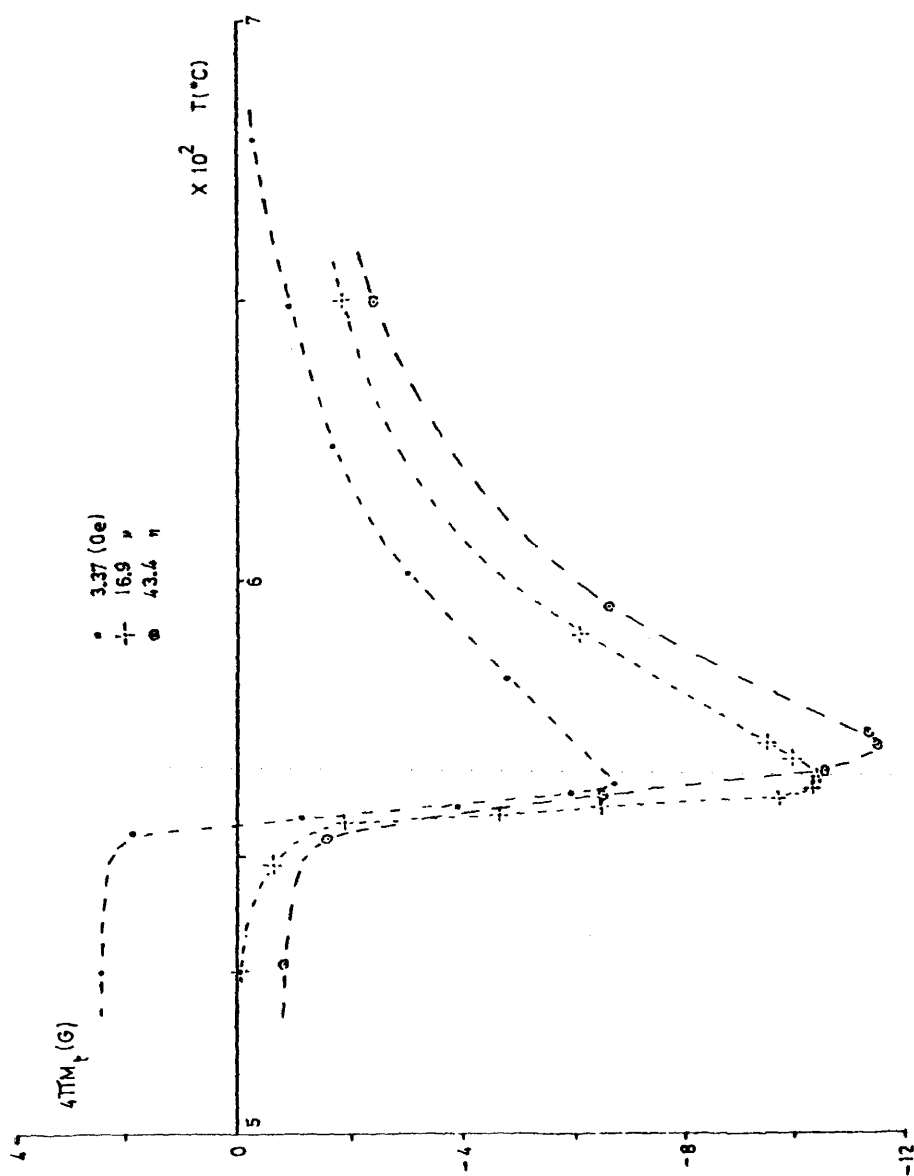


Fig. 7.4.- Proceso truncado de MTR: Autoinversión de M_t

lo de esta familia de curvas tres prototipos que consideramos significativos: En la curva de puntos negros (•) se observa la autoinversión $M_t (-)$ a $M_t (+)$. Para la curva marcada (-|-) la M_t tiende a anularse para $T < T_M$. Finalmente, en la curva (0) la M_t permanece (-) en toda la amplitud del intervalo.

A fin de determinar los valores del campo H para los cuales se produce en estas condiciones autoinversión, se ha estudiado la variación de M_t con el campo para el valor extremo $T = T_1$.

En la Fig. 7.5 se muestra tal variación, observándose que existe autoinversión $M_t (-)$ a $M_t (+)$ para valores del campo H menores de 16.9 Oe. Es de destacar también, en esta curva, la presencia de un valor máximo de M_t , cuando $T = T_1$, para un campo crítico $H_0 = 2.1$ Oe.

Pasemos ahora a estudiar el 2º modo de M_t que designaremos por proceso estrangulado de MTR. En él, el campo H se aplica, en el proceso de enfriamiento, solamente durante un pequeño entorno ($\Delta T = 3^\circ\text{C}$) a la temperatura media T .

En la Fig. 7.6 podemos ver la variación, curva con puntos (•), de la M_t para distintos valores de la temperatura T en cuyo entorno se aplica el campo.

Son de destacar en esta curva los siguientes hechos: La temperatura crítica T_M , correspondiente al mínimo, es prácticamente la misma que en el proceso truncado de M_t , del cual representamos con (-|-) la correspondiente curva para $H = 16.9$ Oe. Sin embargo, en el proceso estrangulado (•), para valores $T < T_M$, la M_t resulta ser positiva (no existe autoinversión) mientras la curva del proceso truncado tiende a cero; siendo por otra parte los valores absolutos de la $M_t (-)$ inferiores para la curva del proceso estrangulado. Todo lo cual, parece apuntar a un efecto acumulativo durante el proceso truncado.

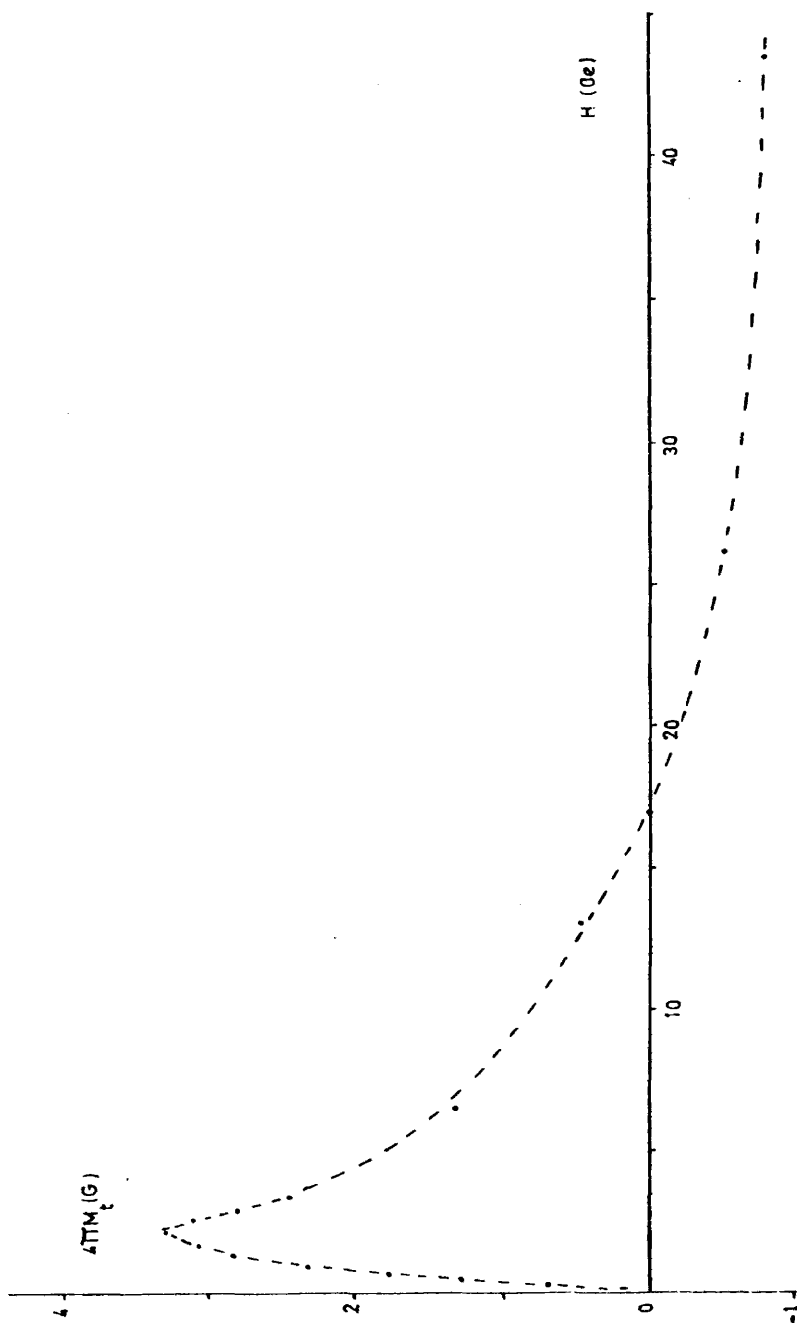


Fig. 7.5.- Variación de M_t con H entre las temperaturas límites T_1 y T_2

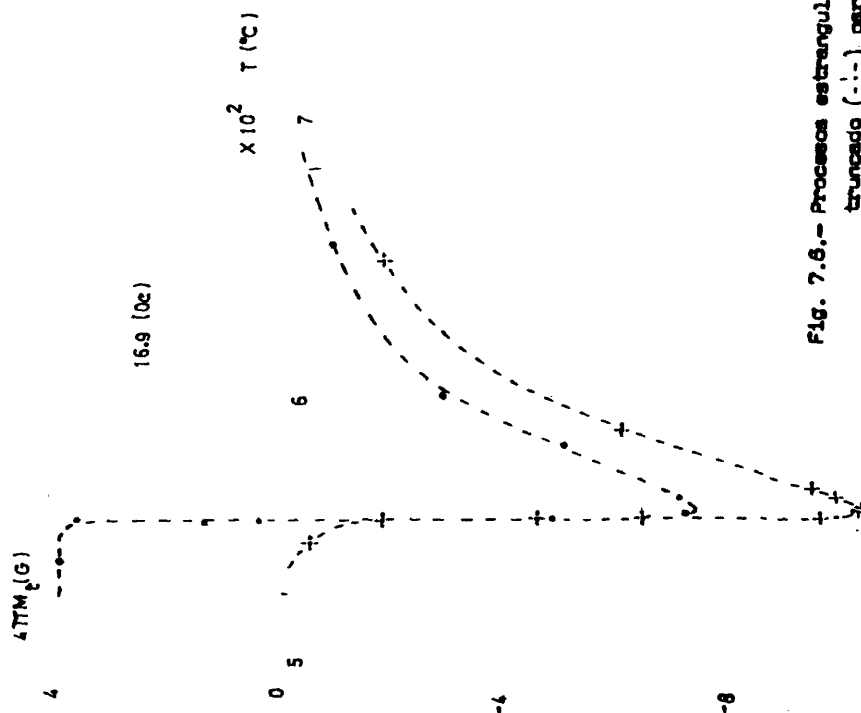


Fig. 7.8.- Procesos estrangulado (•) y truncado (-.-.) para H constante

A fin de clarificar algunos de estos hechos y tener un más exhaustivo conocimiento sobre el comportamiento de la MTR, en el intervalo de temperaturas (T_1, T_2) del que venimos ocupándonos, pasamos a analizar a continuación el tercer modo de M_t que designamos como proceso truncado inverso; en el cual, el campo se aplica, durante el proceso de enfriamiento, a temperatura variable $T < T_2$ y se corta siempre a la misma temperatura T_1 claramente por encima de la temperatura de Curie.

En la siguiente Fig. 7.7 podemos ver la familia de curvas obtenidas para distintos valores de H , en donde se representa M_t en función de la temperatura variable T a la cual se aplica el campo.

En primer lugar, queremos destacar que la transición de fase a la temperatura crítica T_M aparece muy acusada, según muestran las curvas en forma (λ), solo para valores del campo por debajo del valor crítico $H_0 = 16.9$ Oe., que ya reseñamos en el proceso truncado de M_t .

Por otro lado, las curvas nos muestran, claramente, que cuando el campo se aplica por debajo de T_M ($T < T_M$), la M_t es siempre (+), aún para valores de $H \geq 16.9$ Oe.; hecho en concordancia con el valor (+) obtenido en el proceso estrangulado.

El descenso de la M_t , para $T > T_M$, parece lógico atribuirlo a la compensación debida a la M_t (-) creada al actuar el campo en el intervalo de temperaturas desde T a T_M .

Obsérvese que los valores de M_t para el extremo superior $T = T_2$ de estas curvas, se corresponden con los del extremo inferior $T = T_1$ de las curvas del proceso truncado que presentamos en la Fig. 7.4, y cuya variación con H se mostraba en la Fig. 7.5.

En la Fig. 7.8 presentamos, para un mismo valor $H = 3.37$ Oe, simultáneamente, la curva del proceso truncado (\odot) y su correspondiente del proceso truncado inverso (\bullet). Es de destacar el hecho de que la temperatura

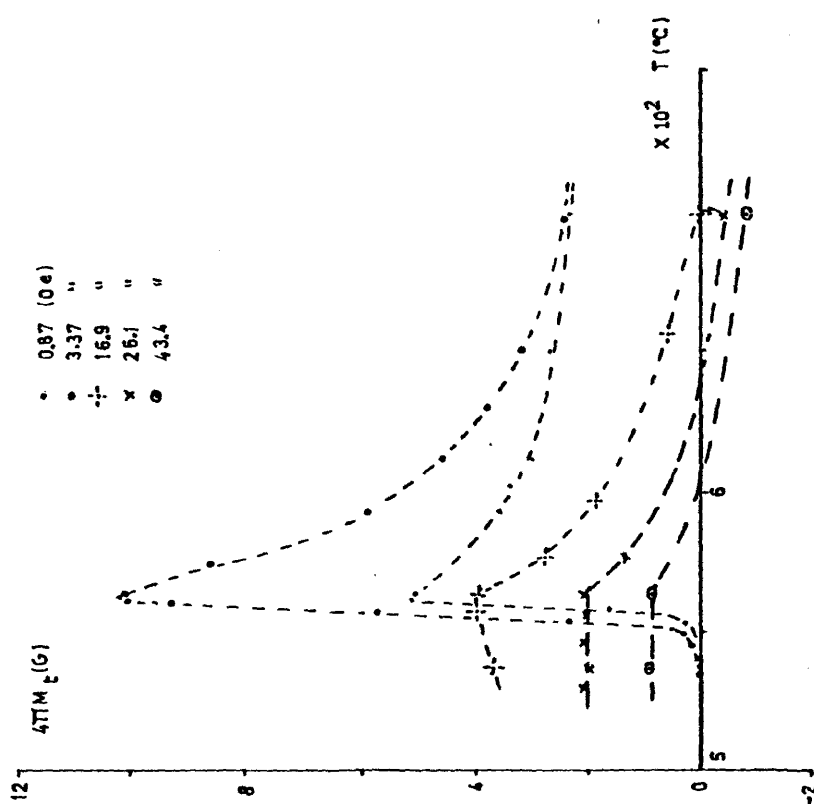


Fig. 7.7.- Valores de M_t en proceso truncado inverso para diferentes valores de H

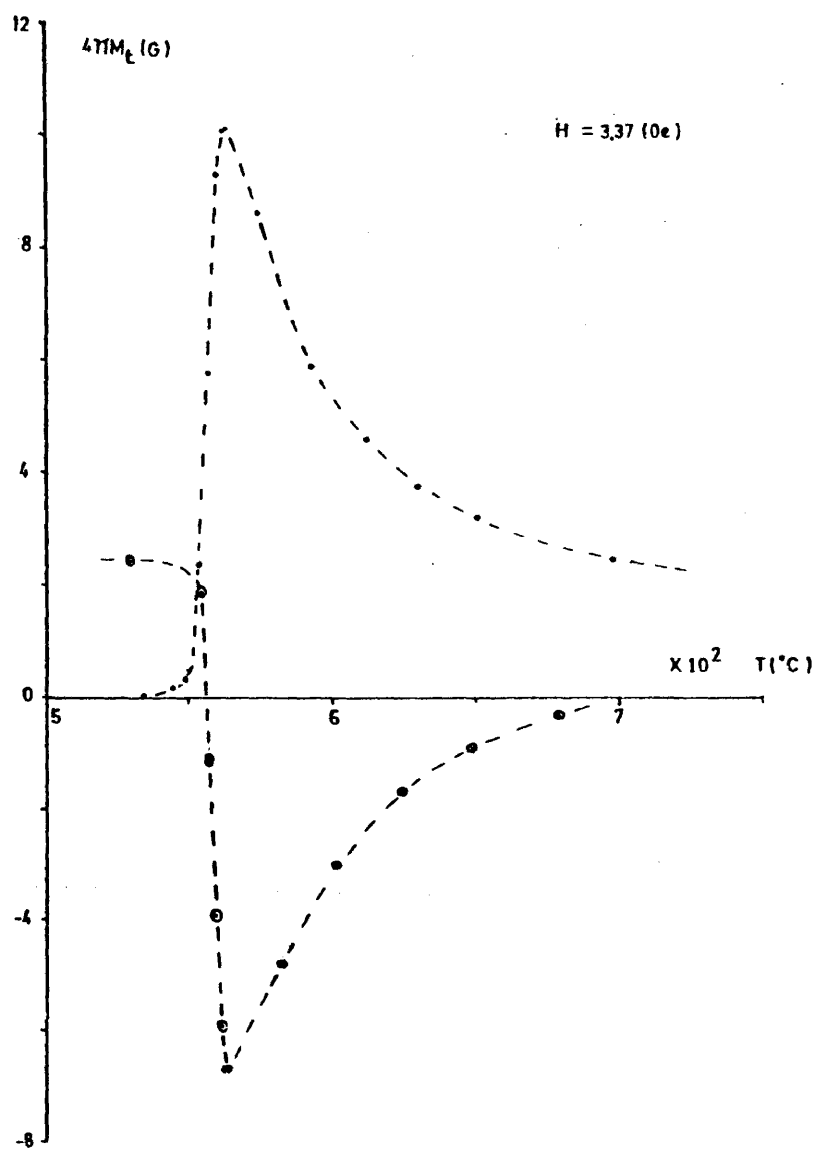


Fig. 7.8.- Comparación de los procesos truncado (\odot) y truncado inverso (\cdot) para el mismo valor de H

crítica de la transición de fase T_M resulta ser prácticamente igual $T_M = 563^\circ\text{C}$ para los dos procesos.

El análisis de los resultados nos permite pues afirmar que cuando el campo se corta siempre en T_1 y se aplica a $T \leq T_M$, es decir, cuando actúa durante el intervalo $(T_1, T \leq T_M)$, M_t es siempre $(+)$ y en el intervalo $(T_M, T \leq T_2)$ la M_t es $(-)$, observándose con toda nitidez el proceso de transición de fase termomagnética, como muestra la Fig. 7.9.

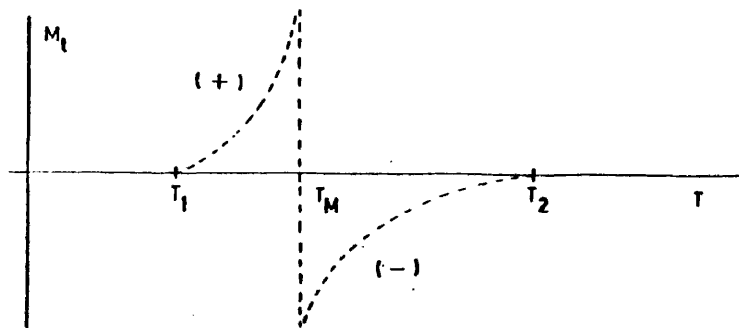


Fig. 7.9.- Transición de fase termomagnética

A continuación vamos a tratar de analizar la variación con el campo de las amplitudes de los máximos y mínimos de las curvas correspondientes a los procesos truncado-inverso y truncado, con el fin de explorar la posibilidad de que la M_t por nosotros observada pueda ser debida a un proceso de "canting de spines".

En la siguiente Fig. 7.10 se muestra para el proceso truncado-inverso la variación con el campo de los valores cresta. Se observa que la curva presenta un valor máximo $4\pi M_t = 11.6 \text{ G}$ para un campo crítico $H_M = 5.4 \text{ Oe}$.

Por el contrario, para el proceso truncado de M_t , como se observa en la Fig. 7.11, la variación de la amplitud de los mínimos con H da una función continua y creciente que se ajusta bien a una función del tipo

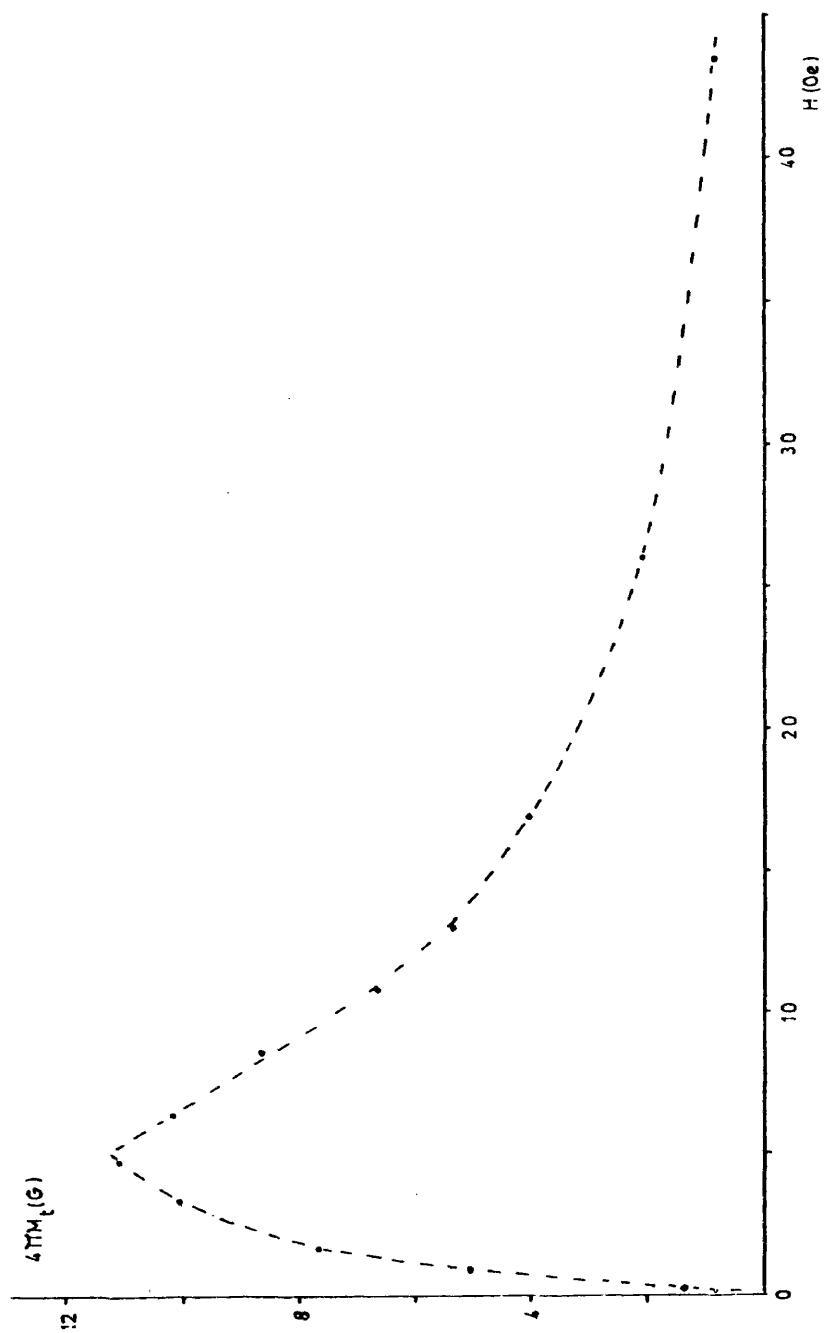


Fig. 7.10.- Variación con H de los valores cresta de M_t en proceso truncado inverso

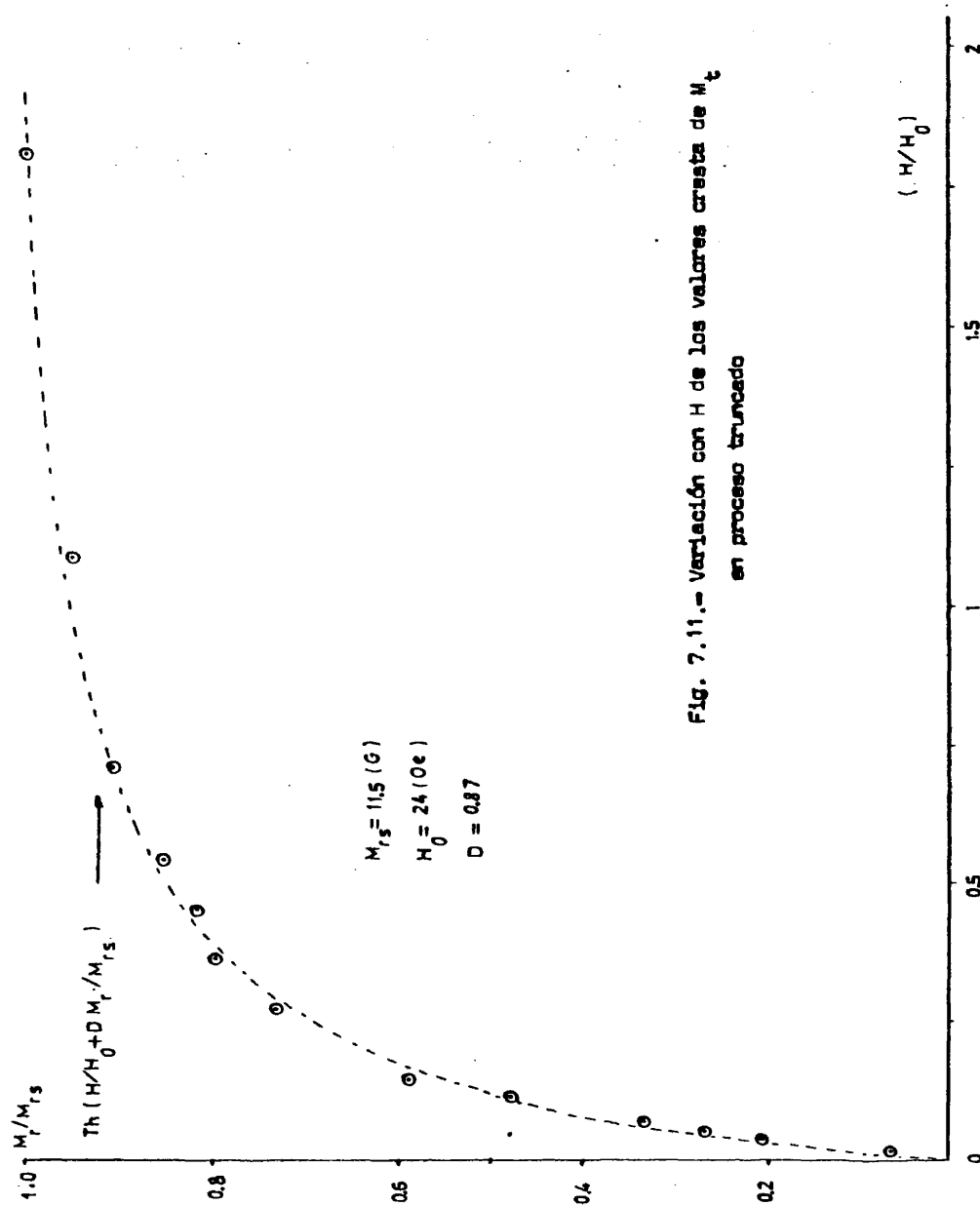


Fig. 7.11.- Variación con H de los valores crista de M_t en proceso truncado

$\tanh (H/H_0 + DM_t/M_{ts})$ representada con línea de trazos en la gráfica, la cual tiende asintóticamente a un valor máximo $M_{ts} = 11,5$ G, prácticamente concorde con el valor cresta obtenido a partir de la curva correspondiente al proceso truncado.

Ambos valores de $4\pi M_t$, prácticamente iguales, considerando que $M_R = M_S/2$ por tratarse de un material isótropo, se corresponderían con el valor $4\pi M_S = 23$ G, que resulta ser del orden de magnitud del momento magnético a saturación debido al débil ferromagnetismo del $\alpha - Fe_2O_3$; y con un ángulo de "canting" $\theta = 0.4^\circ$.

7.4. Influencia en la MTR del empaquetamiento, tamaño de partícula y estequiometría

Los resultados experimentales aquí recogidos lo han sido, fundamentalmente, en aras de una posible clarificación de los fenómenos de termorremanencia antes apuntados, y no con el fin de hacer un estudio exhaustivo de la incidencia de los factores citados en los dos tipos de MTR reseñados en los epígrafes anteriores, lo que sin duda será objeto de otros trabajos.

Así pues, nos ceñiremos al análisis de las variaciones de M_T y del mínimo de M_t con el tamaño de partícula, y a la variación de M_t con las desviaciones estequiométricas. Ahora bien, dado que al variar el tamaño de partícula no es posible conseguir muestras de igual factor de empaquetamiento, era necesario, previamente, estudiar la influencia de dicho factor con el fin de introducir la oportuna corrección por empaquetamiento, haciendo así posible el estudio comparativo de los resultados obtenidos para la MTR, refiriendo éstos al material masivo, definido para $f = 1$.

Variación de la MTR con el factor de empaquetamiento

Utilizando las muestras de la serie E, véase Tabla III, preparadas con un mismo polvo de ferrita y con factores de empaquetamiento (f) com-

prendidos entre 0.643 y 0.703, se ha estudiado la variación de M_T con el empaquetamiento para diferentes valores del campo aplicado H .

Los resultados experimentales obtenidos para M_T en función de f , que se representan en la Fig. 7.12, muestran, dentro de los errores de medida, una variación lineal del tipo $M_T = C \cdot f$, representada por líneas discontinuas que han sido ajustadas por mínimos cuadrados a partir de los valores experimentales.

En este punto queremos destacar, que la relación lineal $M_T = C \cdot f$ resulta concordante con las previsiones teóricas en conjuntos de partículas finas sin interacciones, dado que, en ellas, la imanación remanente, generalizando M_r , viene determinada por las expresiones: $M_r = d \cdot \sigma_r$, o bien $M_r = d_x \cdot f \cdot \sigma_r$, donde d y d_x son respectivamente las densidades de la muestra y del material masivo, determinada esta última por rayos X, y σ_r el momento magnético específico, magnitud intrínseca característica del material. Por tanto, puesto que $d_x \cdot \sigma_r = (M_r)_{f=1}$, la relación anterior puede escribirse en la forma $M_r = d_x \cdot \sigma_r \cdot f = (M_r)_{f=1} \cdot f$, la cual se identifica con $M_T = C \cdot f$ para $C = (M_r)_{f=1}$.

7.4.1. Variación de M_T con el tamaño de partícula

Utilizando las muestras de la serie H reseñadas en la Tabla III, preparadas a partir de material pulverizado con diferentes tiempos de molienda, desde cero (material simplemente quebrantado) hasta 90 horas, se trata con esta serie de ensayos de analizar la influencia del tamaño de partícula en los valores de la temperatura de bloqueo T_B y susceptibilidad irreversible termorremanente $\chi_{IR} = M_T/H$, sobre los cuales se hizo un primer estudio general en los epígrafes 7.1 y 7.2.

Simultáneamente, en las mismas muestras de la serie H, se midieron las magnitudes convencionales características de dicho material ferrimagnético como son la remanencia a saturación M_r , a temperatura ambiente, y el

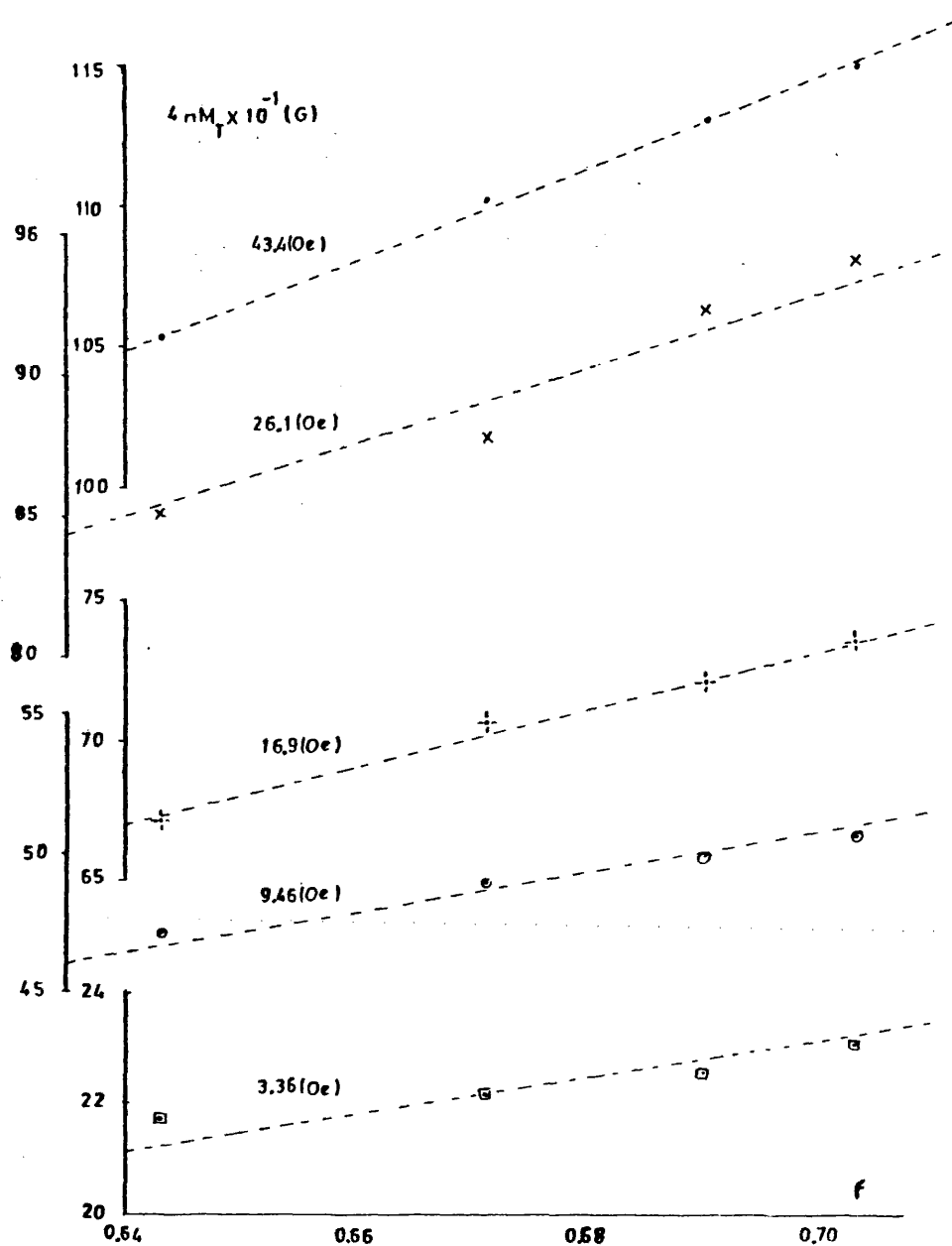


Fig. 7.12.- Variación de M_T con el factor de empaquetamiento para diferentes valores de H

campo coercitivo intrínseco H_{ci} , utilizando una instalación magnetométrica tipo "Foner". Se pretende con ello el poder comparar la variación de las magnitudes convencionales y termorremanentes en función del tamaño de partícula, siendo de destacar que las primeras presentan, como se indicó en el apartado 1.3, un diámetro crítico.

En la Tabla IV se presentan, junto con los tiempos de molienda t en horas y factor de empaquetamiento f , los resultados o valores experimentales obtenidos para H_{ci} y M_r , así como este último valor referido al material masivo $(M_r)_{f=1}$.

(A) Variación de M_r con el campo aplicado: Cálculo de χ_{iR}

Para todas las muestras de la serie H, siguiendo las condiciones específicas determinadas en el epígrafe 7.2, se ha hecho un estudio de la variación de M_r con el campo para pequeños valores de éste $H < 1.3$ Oe.

Los resultados experimentales obtenidos, en perfecto acuerdo con la relación lineal teórica [2.6], se muestran en la Tabla V junto con los valores determinados por mínimos cuadrados correspondientes a las pendientes α de las rectas respectivas. Los valores de χ_{iR} , calculados a partir de dichas pendientes y referidas a empaquetamiento unidad, se dan en la Tabla IV, con el fin de contrastar su variación con la que experimentan M_r y H_{ci} con el grado de molienda.

Como puede observarse en dicha Tabla IV, existe un tiempo de molienda $t = 3$ h. y por tanto un tamaño crítico D_R , para el cual, análogamente a lo que sucede con M_r , el valor de χ_{iR} es máximo. Es de destacar, que este valor se corresponde, prácticamente, con el máximo de M_r y no con el de H_{ci} .

Dada la relación [1.12] que existe entre el tamaño L de partícula y campo coercitivo intrínseco H_{ci} ($H_{ci} \sim 1/L^{2/3}$), plenamente concordante con los resultados experimentales en el caso de la ferrita de bario

TABLA IV

Variación con el tiempo de molienda t del campo coercitivo H_{ci} ,
remanencia M_r , susceptibilidad inicial termorremanente χ_{iR} , e
imanección termorremanente M_t máxima.

Muestra	f	Tiempo $t(h)$	$4\pi M_r$ (G) ^r	H_{ci} (Oe)	$4\pi M$ (f=1) ^r	$4\pi \chi_{iR}$	$4\pi M_t$ (G) ^t
H 0	0.701	0	1007	515	1436	99	
H d	0.660	1/6	1233	719	1868	133	
H t	0.618	1/2	1410	968	2282	165	- 18.0
H 1	0.605	1	1573	1286	2600	212	- 21.3
H 3	0.591	3	1598	1752	2704	233	- 22.0
H X	0.584	10	1522	2242	2606	213	
H T	0.548	30	1316	2538	2401	158	- 14.5
H N	0.481	90	906	2502	1884	99	- 7.7

TABLA V

Valores de imanección termorremanente M_T para campos magnéticos
muy débiles $H < 1.3$ (Oe).

Campo $H(Oe)$	$4\pi M_T$ (G) de las muestras:							
	H0	Hd	Ht	H1	H3	HX	HT	HN
0.380	-	34.8	40.2	49.1	52.7	47.7	31.5	18.4
0.597	39.7	53.0	63.6	77.5	84.1	74.1	52.4	28.9
0.812	58.0	72.1	83.6	101.1	110.6	99.9	70.8	39.2
1.033	72.4	90.9	105.5	133.9	141.1	128.5	89.4	49.1
1.255	87.2	109.1	126.6	161.1	172.5	156.0	108.3	59.4
$\chi \rightarrow$	69.7	87.9	102.3	128.2	137.4	124.1	86.5	47.7

(véase apéndice I), en la Fig. 7.13 hemos representado los valores de χ_{iR} en función de H_{ci} , observándose un máximo de χ_{iR} para $H_{ci} \approx 1750$ Oe, que se corresponde con un tamaño medio crítico $D_R \approx 3.1 \mu$.

(B) Variación de M_T con la temperatura: Determinación de T_B

Siguiendo un proceso de MTR y modo de operar análogo al descrito en el epígrafe 7.1, pero limitando el intervalo de temperaturas para valores $T \leq 450^\circ\text{C}$, se ha estudiado la variación de M_T con la temperatura T a la cual se aplica el campo constante $H = 0.89$ Oe, utilizando dos muestras Ht y HN con muy diferentes tiempos de molienda y por tanto tamaño de partícula. Además, la muestra HN se ha estudiado también para un valor del campo aplicado, $H = 43.4$ Oe, muy superior.

Los resultados experimentales obtenidos, representados en la Fig. 7.14, muestran, en primer lugar, que mientras en las curvas medidas con $H = 0.89$ Oe la M_T tiende a anularse para valores de $T < 420^\circ\text{C}$, los valores de M_T de la muestra HN, para $H = 43.4$ Oe, no se anulan al disminuir la temperatura, pues, para dicho valor del campo la imanación remanente isotérmica M_T a temperatura ambiente presenta valores apreciables. Por ello, para la determinación de la temperatura de bloqueo T_B parece más adecuado el operar con los campos más débiles.

Los más bajos valores de M_T correspondientes a la muestra HN con respecto a Ht, para el mismo campo aplicado $H = 0.89$ Oe, fueron discutidos ya al estudiar la variación de χ_{iR} con el tamaño de partícula.

A continuación analizaremos los dos criterios seguidos para definir y determinar las temperaturas críticas del fenómeno de MTR (M_T) a partir de las curvas anteriormente estudiadas:

1º.- Se define la temperatura de bloqueo T_B a partir del punto de inflexión de la curva $M_T(T)$, determinado por el máximo de la función $(\partial M_T / \partial T)_H$. Las Figs. 7.15 y 7.16 muestran la variación de los valores

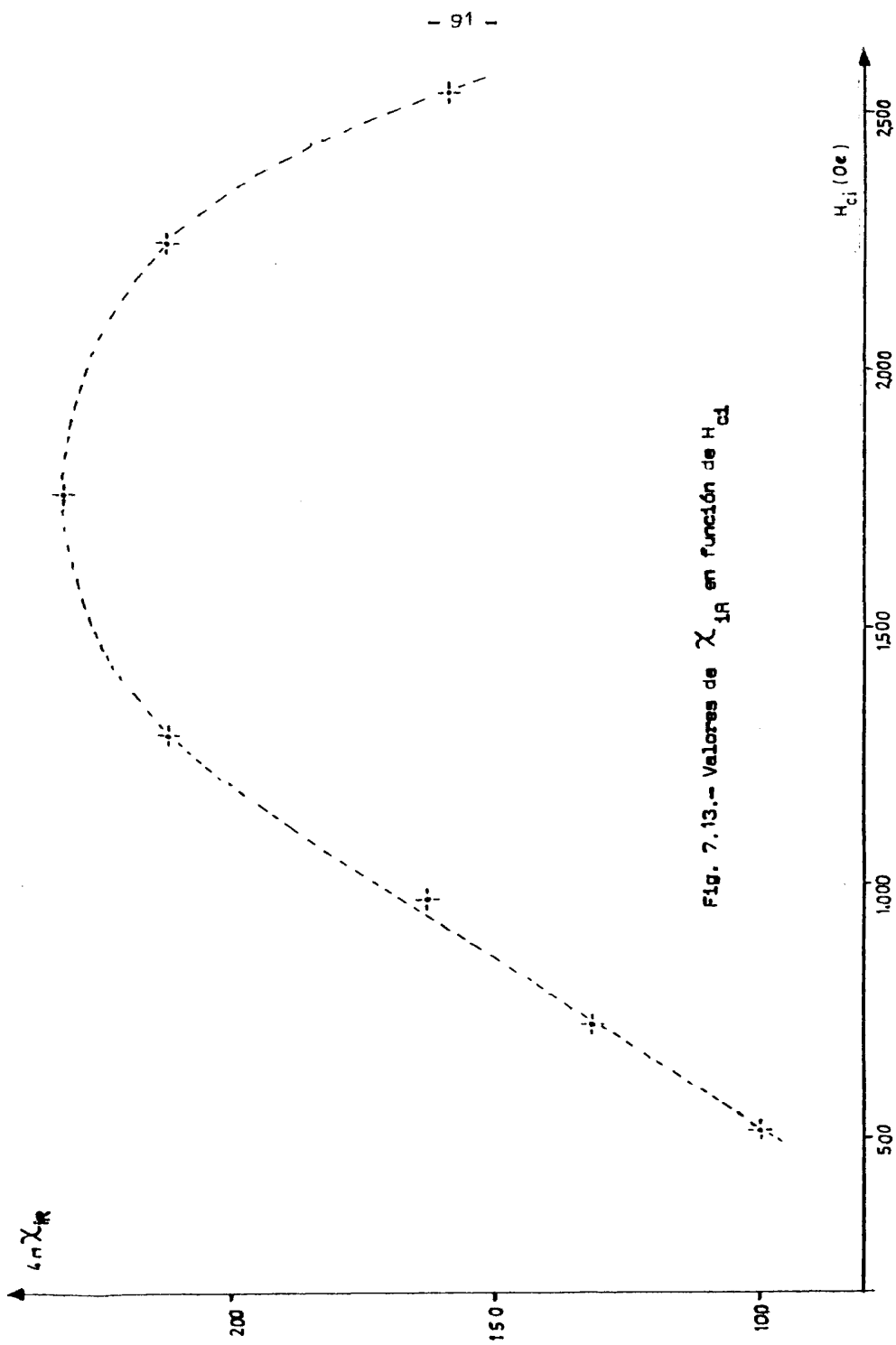


Fig. 7.13.- Valores de χ_{IR} en función de H_{Cl}

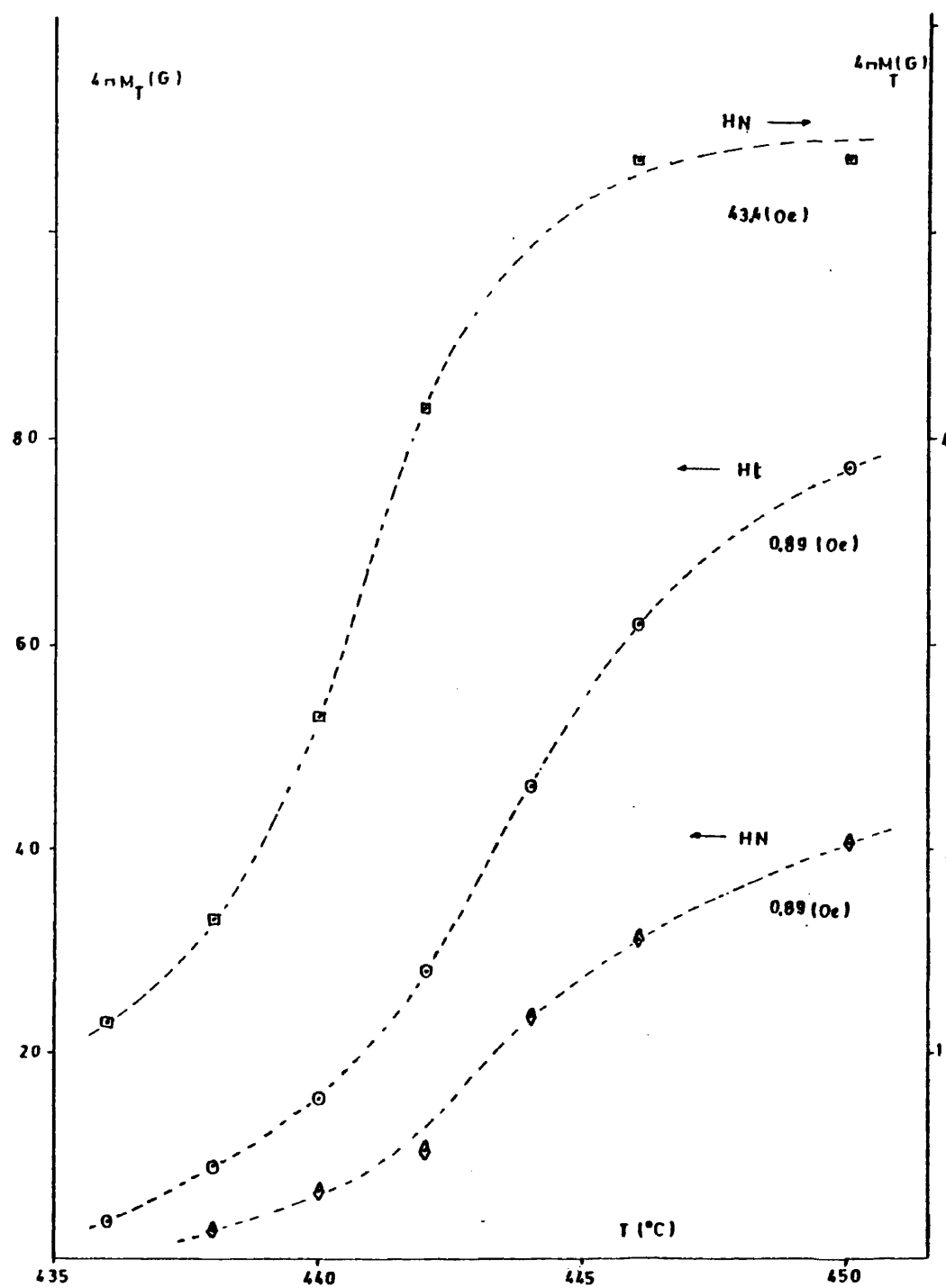


Fig. 7.14.- Variación de Δm_T en las proximidades de T_B

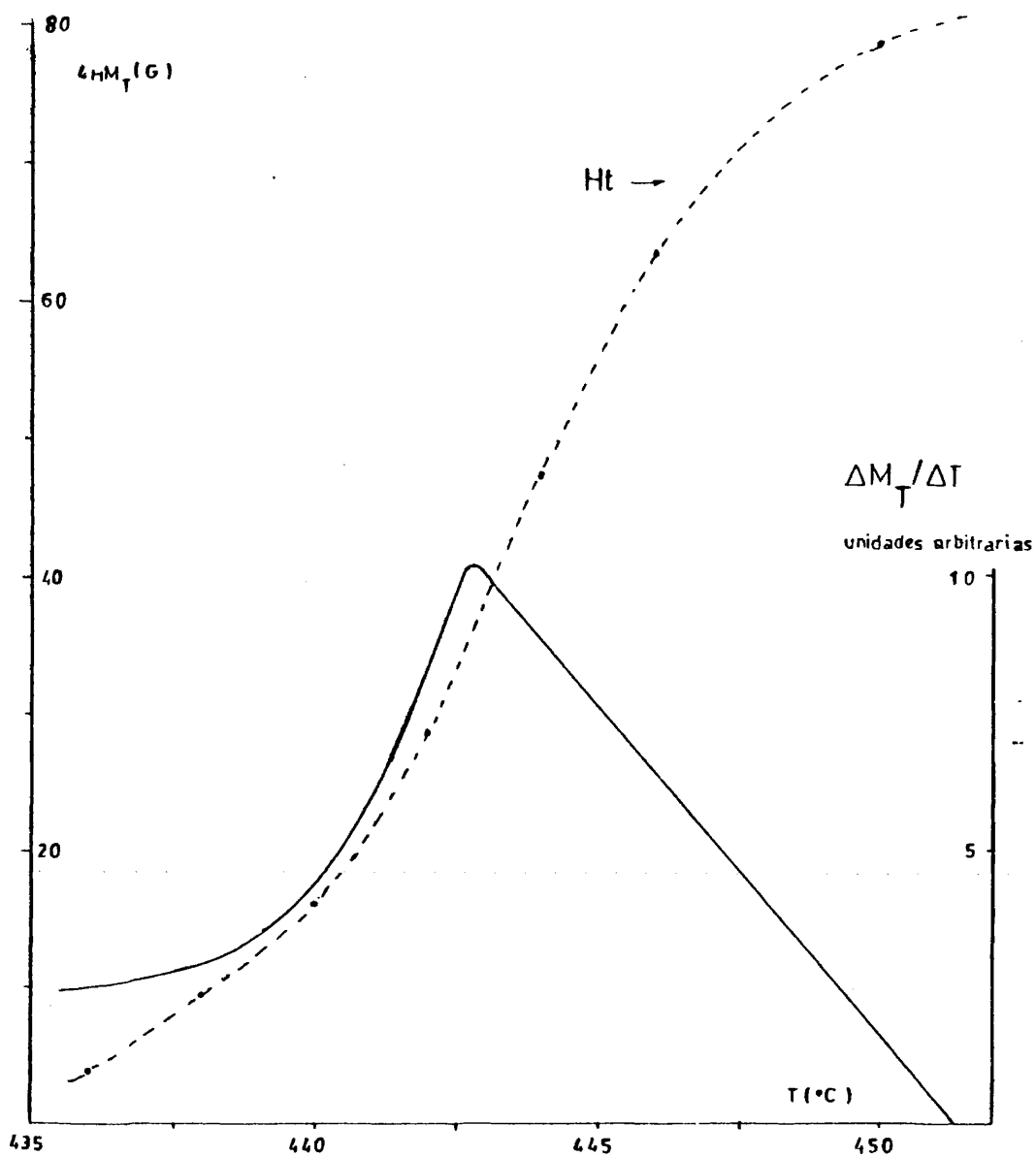


Fig. 7.15.- Determinación de T_B : Variación de la pendiente $\Delta M_T / \Delta T$ en la muestra Ht

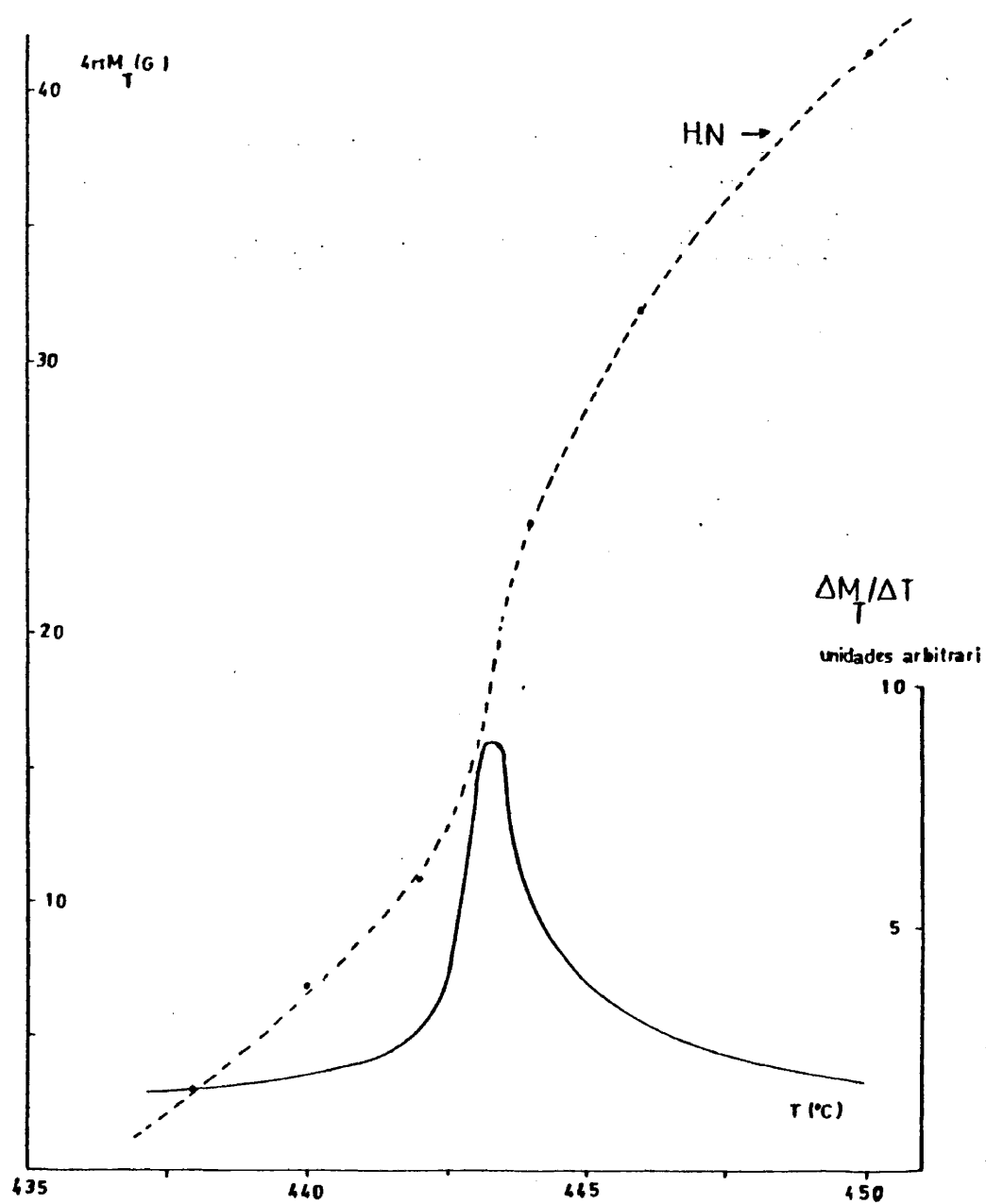


Fig. 7.16.- Determinación de T_B : Variación de la pendiente $\Delta M_T / \Delta T$ en la muestra HN

$(\Delta M/\Delta T)_H$ con T , calculados a partir de la curva $M_T(T)$ para intervalos ΔT de 1°C , correspondientes a las muestras Ht y HN.

Como puede observarse, los valores de T_B resultan ser prácticamente iguales para las dos muestras Ht ($T_B = 442.7^\circ\text{C}$) y HN ($T_B = 443.3^\circ\text{C}$), aún tratándose de muestras con tamaño de partícula radicalmente diferente.

2º.- El segundo método por nosotros utilizado para definir una temperatura crítica T_A característica de esta transición de fase, que según se justifica en el capítulo siguiente responde al tipo SP-MD, consiste en analizar el comportamiento crítico en un estrecho intervalo de temperaturas por debajo de T_B . Como se sabe (58), el comportamiento de las magnitudes intensivas tales como la imanación, calor específico, etc., resulta muy crítico en las transiciones de fase magnéticas, por lo que su estudio debe limitarse a un intervalo $\xi \equiv |T - T_B|/T_B$ del orden de 10^{-1} ó 10^{-2} . En nuestro caso concreto, el intervalo de temperaturas utilizado corresponde a $\xi \leq 1.1 \cdot 10^{-2}$.

Los resultados experimentales se ajustan bien a una expresión del tipo $\chi_{IA} \sim (T_A - T)^{-\gamma}$, donde el exponente crítico γ tiene el valor $\gamma = 4/3$ deducido por Heisenberg para el modelo tridimensional. Se obtiene así, para las temperaturas T_A , determinadas ajustando los valores experimentales según una correlación óptima, en las dos muestras Ht y HN estudiadas, los valores 451 y 448°C , respectivamente.

7.4.2. Variación de M_t con el tamaño de partícula y estequiometría

El estudio de la variación de M_t con el tamaño de partícula, realizado con las mismas muestras de la serie H utilizadas en los ensayos anteriores, ha estado encaminado a esclarecer los dos puntos siguientes: 1º) Si la temperatura crítica T_M dependía, para un campo dado $H = 43.4 \text{ Oe}$, del tamaño de partícula. 2º) Determinar la influencia del tamaño de partícula

la en el valor mínimo de M_t , correspondiente a T_M , a campo constante.

De acuerdo con los resultados experimentales, véase Tabla VI, la contestación a la primera pregunta es negativa, es decir, T_M resulta ser prácticamente independiente del tamaño de partícula. Con respecto a la segunda cuestión, los datos experimentales obtenidos para M_t , los cuales se reseñan en la Tabla IV, muestran un tamaño crítico, correspondiente a la muestra H3, para el cual, el valor absoluto de M_t presenta un valor máximo, análogamente a lo que sucede con los valores de M_r y M_T , según reseñamos en el epígrafe anterior.

TABLA VI

Variación de M_t con la temperatura T a la cual se anula el campo $H = 43.4$ (Oe).

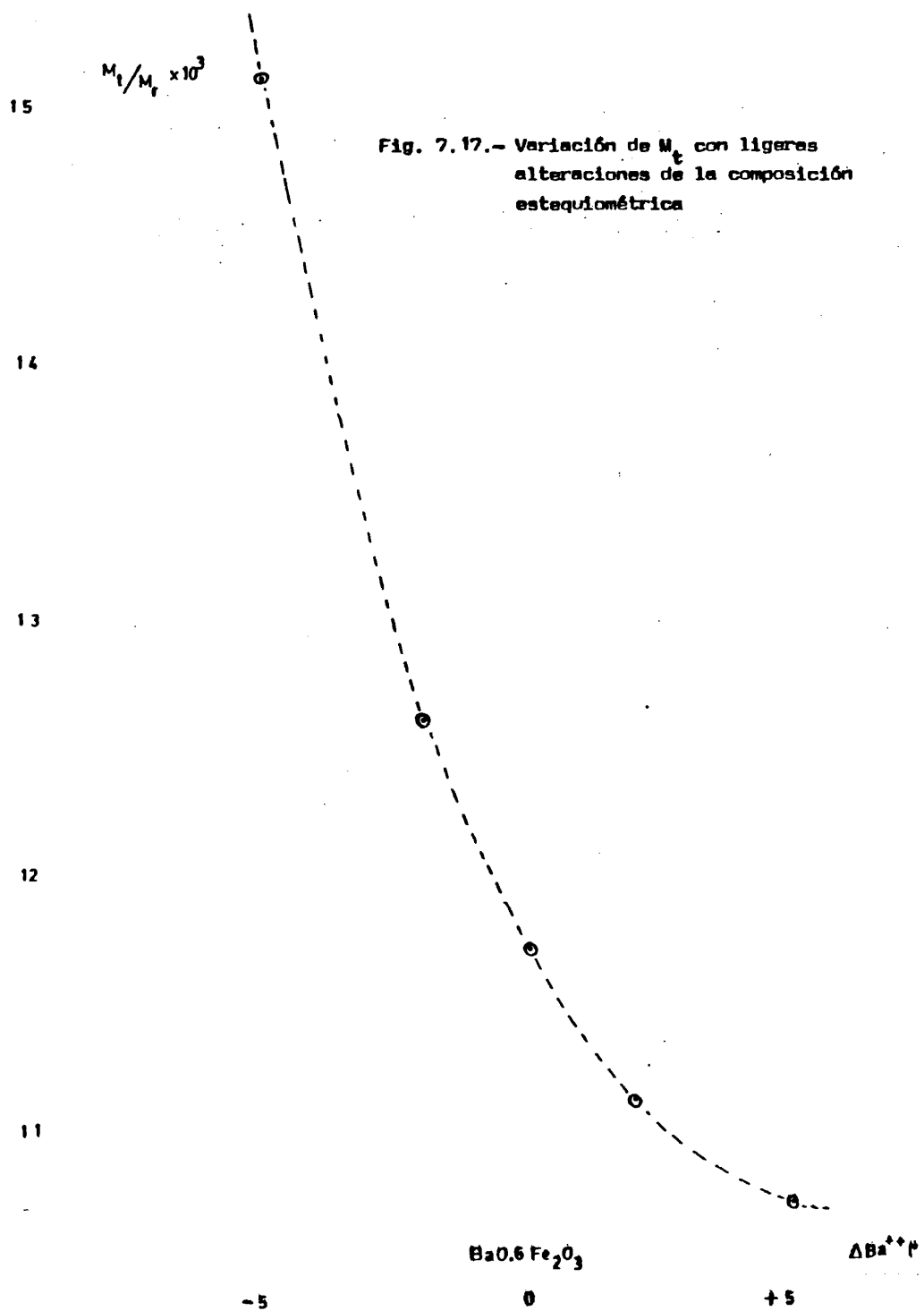
Muestra	Presinterizado (°C)	Molienda (horas)	Diámetro (μ)	T (°C)	$4\pi M_t$ (G)
Ht	1350	0.5	7.6	564	-16.7
"	"	"	"	566	-17.7
"	"	"	"	568	-18.0
"	"	"	"	570	-17.3
"	"	"	"	572	-16.1
HN	"	90	1.8	564	- 7.5
"	"	"	"	568	- 7.7
"	"	"	"	570	- 7.6
p1	1100	0	1.1	563	-12.4
"	"	"	"	567	-15.7
"	"	"	"	568	-16.2
"	"	"	"	569	-15.9
"	"	"	"	572	-14.8
"	"	"	"	578	-13.4

Por último, con respecto a la variación de M_t con la estequiometría, el objetivo de este estudio es obtener información acerca del origen del raro fenómeno de MTR observado por nosotros y caracterizado por la auto-inversión de M_t a una temperatura crítica T_M . Una posible pista, en tal sentido, se consideró podía ser el determinar hasta que punto M_t queda influenciada y puede ser atribuida a desviaciones de la estequiometría. Con tal fin, utilizando las muestras de la serie S reseñadas en la Tabla III, se ha estudiado, a campo constante $H = 43.4$ Oe, la variación de los valores absolutos correspondientes al mínimo de M_t con la composición, bien estequiométrica como en el caso de la muestra S0, o con defecto o exceso de Ba^{2+} en las restantes.

Los resultados experimentales así obtenidos para la imanación reducida (M_t/M_r) en función de la composición, se representan en la Fig. 7.17, donde se observa un acusado aumento de dicha imanación al disminuir la proporción de Ba^{2+} respecto a la composición estequiométrica de la ferrita, que se corresponde con el punto de abscisa cero; el cual, cabe destacar, sigue presentando un significativo valor de M_t que disminuye más lentamente para composiciones con exceso de Ba^{2+} . En otros términos, la imanación reducida (M_t/M_r) crece al aumentar la proporción de Fe_2O_3 en la composición de la ferrita.

7.5. Temperatura de Curie T_C de la ferrita de bario

Al tratar de dilucidar el posible mecanismo responsable de la imanación M_t en la ferrita de Ba, resulta preciso comparar la temperatura de bloqueo T_B con la de Curie T_C . Ahora bien, dada la proximidad entre ambas temperaturas, y por otra parte, el desacuerdo que existe respecto al valor de T_C en la literatura, $450^\circ C$ (1) y $467^\circ C$ (26), según los diferentes autores, consideramos conveniente hacer una determinación de T_C siguiendo una técnica de medida, no convencional, en cierto modo inversa y equiparable a la determinación de T_B , y empleando, por supuesto, una instalación análo-



ga a la utilizada en los ensayos de MTR.

En concreto, el método seguido para determinar T_c consiste en lo siguiente:

- 1º) Se imana la muestra a saturación, para lo cual se acopla al electroimán un sistema de piezas polares supletorias tronco-cónicas que permiten alcanzar valores del campo $H_{\text{máx}} = 16.800 \text{ (Oe)}$, del orden del campo de anisotropía de la ferrita de bario.
- 2º) A continuación se calienta la muestra hasta una temperatura T , utilizando una instalación horno-solenoides análoga a la descrita como (IEHS) en el epígrafe 4.1, pero dotada de un sistema de calefacción no inductivo, y con un mejor apantallamiento magnético de material amorfo "Metglas".
- 3º) Durante todo el proceso térmico de calentamiento y enfriamiento se mantiene un campo compensador, de modo que el campo local donde va ubicada la muestra sea prácticamente nulo ($H_L \leq 10^{-3} \text{ Oe}$).
- 4º) Cuando la muestra está a la temperatura ambiente, se extrae del horno y se mide su imanación remanente M_r .
- 5º) Se repite el mismo ensayo para diferentes temperaturas T , procediendo siempre a partir del estado reseñado en 1º.

Los resultados experimentales obtenidos para M_r en función de T , correspondientes a la muestra HN, se representan en la Fig. 7.18. Como puede observarse, en la curva $M_r(T)$ se distinguen con claridad tres tramos: uno inicial donde M_r decrece muy lentamente al aumentar T ; un segundo tramo donde M_r desciende bruscamente y presenta un punto de inflexión; y un tercero en el que aparece un claro efecto de cola, donde M_r tiende asintóticamente a cero.

Dada la analogía que la curva $M_r(T)$ tiene con la $M_T(T)$ (véase epígrafe 7.4.1-B) utilizada para definir T_B , precisamente, a partir del pun

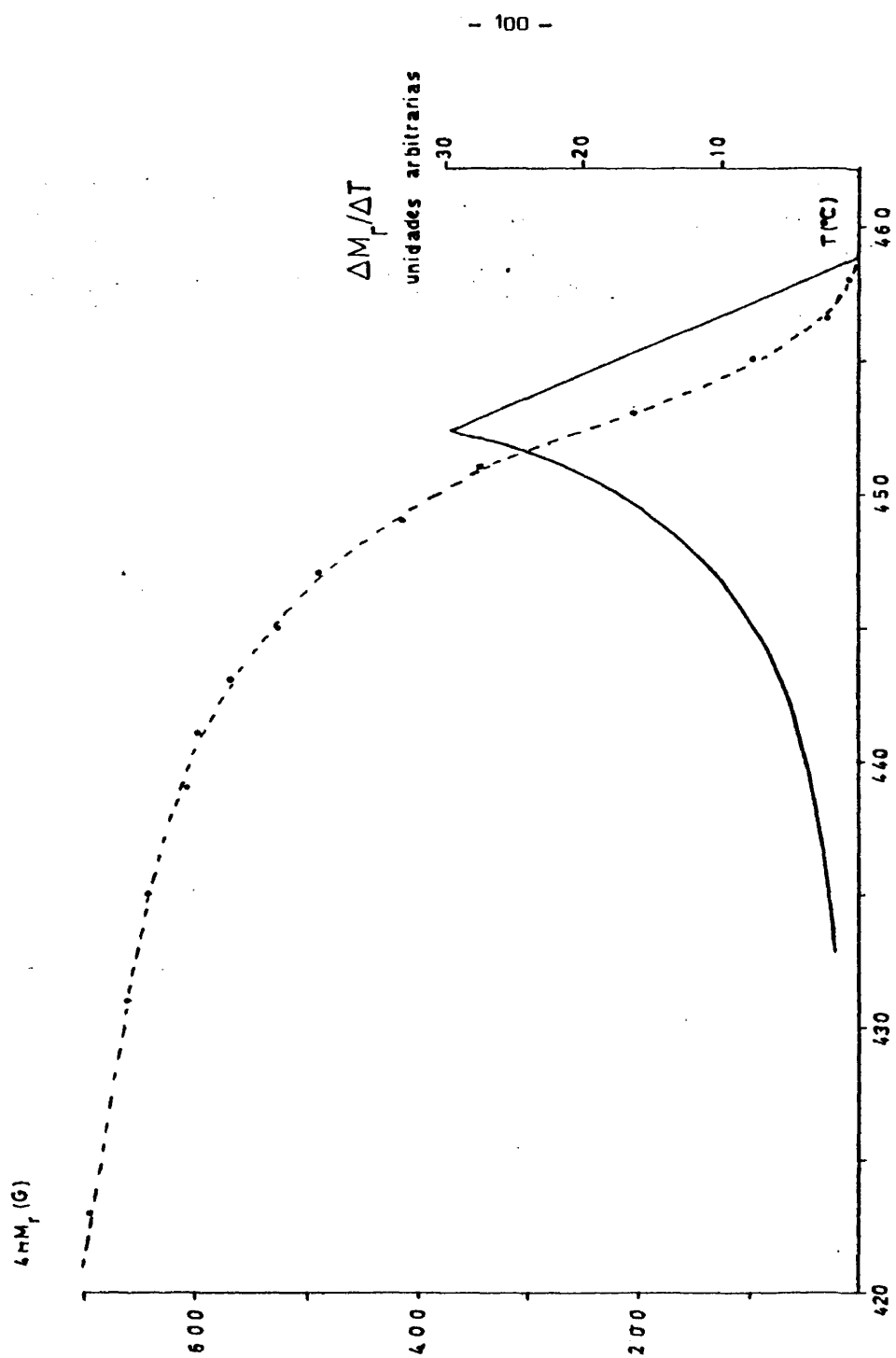


Fig. 7.18.- Determinación de T : Variación de M_p con T

- 101 -

to de inflexión, este mismo criterio nos dá para la temperatura de Curie el valor $T_c = 452,5^{\circ}\text{C}$.

8. INTERPRETACION DE RESULTADOS Y DISCUSION: CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se identificaron dos tipos de imanación termorremanente (MTR) que fueron separados, para su estudio independiente, mediante adecuadas técnicas experimentales. Los respectivos valores de MTR correspondientes a cada uno de estos dos tipos son los designados por M_T y M_t en la descripción de resultados experimentales. Ambos son, a no dudarlo, dos aspectos perfectamente diferenciados de un mismo fenómeno, la termorremanencia, que en la ferrita de Ba ofrece una muy particular fenomenología. En este capítulo analizaremos, por separado, cada uno de estos dos tipos de MTR que coexisten en la ferrita de Ba.

8.1. Imanación termorremanente M_T : Transición de fase SP-MD

El análisis de los resultados obtenidos en cuanto a la variación de M_T con la temperatura, señala, como hemos hecho notar en el capítulo anterior, la existencia de una transición de fase caracterizada por la temperatura crítica de bloqueo $T_B = 443^\circ\text{C}$, definida a partir del punto de inflexión de la curva $M_T(T)$; donde, para un entorno $\Delta T = \pm 5^\circ\text{C}$ tiene lugar el 80% del bloqueo de la MTR.

Dicha temperatura T_B resulta ser próxima, si bien, claramente por debajo de la temperatura de Curie, $T_B < T_C$, con una relación $T_B/T_C = 0.987$, frente a $T_B/T_C = 0.998$ obtenida (35) para el CrO_2 , según cabía esperar por ser más alta la anisotropía magnetocristalina en la ferrita de Ba.

Por otra parte, el hecho de que la temperatura de bloqueo T_B se mantenga constante en el amplio margen de tamaños de partícula considerados, así como su práctica independencia de la intensidad del campo aplicado, apunta claramente a la consideración de T_B como un parámetro intrínseco de la MTR de la ferrita de Ba.

Con respecto a la ley de variación de M_T con el campo H , a tem

peratura $T = \text{Cte.}$, y según vimos en los resultados experimentales, es posible ajustar los valores de $M_T(H)$ a ecuaciones de la forma tgh , si bien, la bondad de los ajustes depende del intervalo de valores de H . Limitándonos al caso de campos débiles, del orden del Oe , los valores experimentales responden bien a una relación lineal como era de esperar de acuerdo con las expresiones teóricas [2.6] y [2.7] reseñadas en el capítulo 2.

Por todo lo expuesto hasta ahora cabe concluir, con respecto a M_T , que nos encontramos en presencia de un mecanismo de MTR del tipo I (véase epígrafe 2.1), atribuido a una transición de fase SP-MD (superparamagnética-monodominio).

Insistiendo con respecto a la proporcionalidad $M_T \sim H$, para campos débiles, destacaremos el hecho de que ello nos ha permitido definir la susceptibilidad irreversible termorremanente $(\chi_{iR})_{f=1}$, referida a material masivo, como un parámetro de caracterización de la termorremanencia en conjuntos de partículas finas. Dicho parámetro depende, fundamentalmente, como sucede con la remanencia M_r y campo coercitivo intrínseco H_{ci} , de magnitudes macroscópicas como es el tamaño de partícula; resultando, para un valor crítico $D_c \approx 3 \mu$, un máximo de χ_{iR} que coincide con el de la remanencia M_r .

Debemos recordar, que el valor $D_c \approx 3 \mu$ es de hecho un valor medio del tamaño de partícula en la muestra, que, en general, presentará una gran dispersión de tamaños, dado el grado intensivo de molienda a que es sometida. Por ello, cabe pensar que la disminución que experimentan tanto χ_{iR} como M_r al reducir el tamaño medio \bar{D} por debajo del valor crítico D_c , puede ser debida a la presencia de una cierta fracción de partículas superparamagnéticas a temperatura ambiente; aunque, para ello, sea preciso que el tamaño de las mismas resulte inferior a unos 80 \AA , de acuerdo con la relación [1.14].

Finalmente, con respecto a la temperatura asintótica T_A , extrapolada a partir de la ley de variación $\chi_{iR} \sim (T_A - T)^{-\gamma}$, para valores

$T < T_B$, y con $\gamma = 4/3$, dos hechos parecen ser significativos:

- 1.- La coincidencia de $T_A = 451.5^\circ\text{C}$ con la temperatura T correspondiente al punto $(\Delta M_T / \Delta T)_H = 0$ (véase Fig. 7.15), que nos lleva a interpretar T_A como la temperatura a la que se inicia el bloqueo de la MTR.
- 2.- Que T_A resulta estar mucho más próxima que T_B pero siempre por debajo de la temperatura de Curie T_C , determinada por nosotros a partir de la ley de variación $M_r(T)$ como se reseñó en el epígrafe 7.5.

8.2. Autoinversión de M_t : Modelo de los mecanismos de MTR

En este apartado nos proponemos analizar y discutir el otro tipo de MTR identificado por nosotros en la ferrita de Ba y designado por M_t . Ya hemos señalado que su valor puede ser varios órdenes de magnitud inferior a M_T , por lo que resulta enmascarado cuando ambos tipos de MTR se superponen. Con el fin de distinguir, inequívocamente, los intervalos en donde son detectados cada uno de estos tipos de MTR, e identificar más fácilmente las diferentes temperaturas críticas a las cuales se hace referencia en el texto, se representan éstas en el diagrama de la Fig. 8.1.

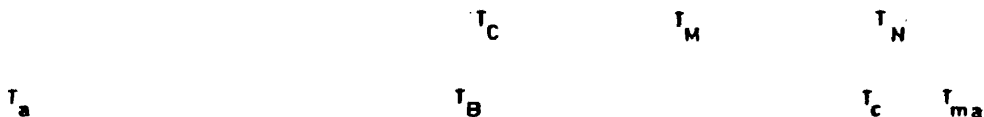


Fig. 8.1.- Diagrama de temperaturas críticas y límites

Antes de dar una posible interpretación del mecanismo de MTR causante de M_t , se resumen y analizan las propiedades y características más significativas de este interesante y raro proceso de MTR, puestas de manifiesto en los resultados experimentales reseñados en el epígrafe 7.3. Se hacen también algunas consideraciones básicas que nos sirven de orientación y apoyan el modelo teórico propuesto para tratar de explicar la presencia y comportamiento de M_t .

1.- La imanación termorremanente M_t aparece cuando el campo H_a se aplica y mantiene solo a temperaturas claramente por encima de T_c ($T \gg T_c$), por lo que el origen de esta imanación nada parece tener que ver, en principio, con los mecanismos de MTR del tipo I o II reseñados en el capítulo 2.

2.- Cuando el campo H_a es aplicado en un intervalo de temperaturas $T > T_M = 563^\circ$, la imanación M_t es negativa, es decir, de sentido contrario al campo. Este comportamiento termorremanente nos induce a pensar en un mecanismo del tipo III, atribuido a un acoplamiento de supercanje entre dos fases magnéticamente diferentes, en cierta medida similar al descrito en el epígrafe

2.1-C. En este punto, debemos también resaltar el hecho de que M_t , si bien se anula prácticamente para $T > T_N$, es decir, cuando H_a se aplica por encima de la temperatura de Néel del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo, la temperatura crítica T_M por nosotros observada para el fenómeno de MTR que nos ocupa, no coincide ($T_M \ll T_c' < T_N$) con las temperaturas de Curie $T_c' = 673^\circ\text{C}$ o de Néel $T_N = 692^\circ\text{C}$ del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; las cuales, de acuerdo con un mecanismo tipo III, debieran ser las posibles temperaturas críticas según se indicó en 2.1-C. No obstante, es de destacar el cambio de pendiente observado en las curvas $M_t(T)$ (véase Figs. 8.2 y 8.3), correspondientes a los procesos truncado y truncado inverso de MTR, para temperaturas próximas a T_c' del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.- Si el campo H_a se aplica en un pequeño intervalo de temperaturas por debajo de T_M ($T_M > T > T_c$), la imanación M_t es positiva.

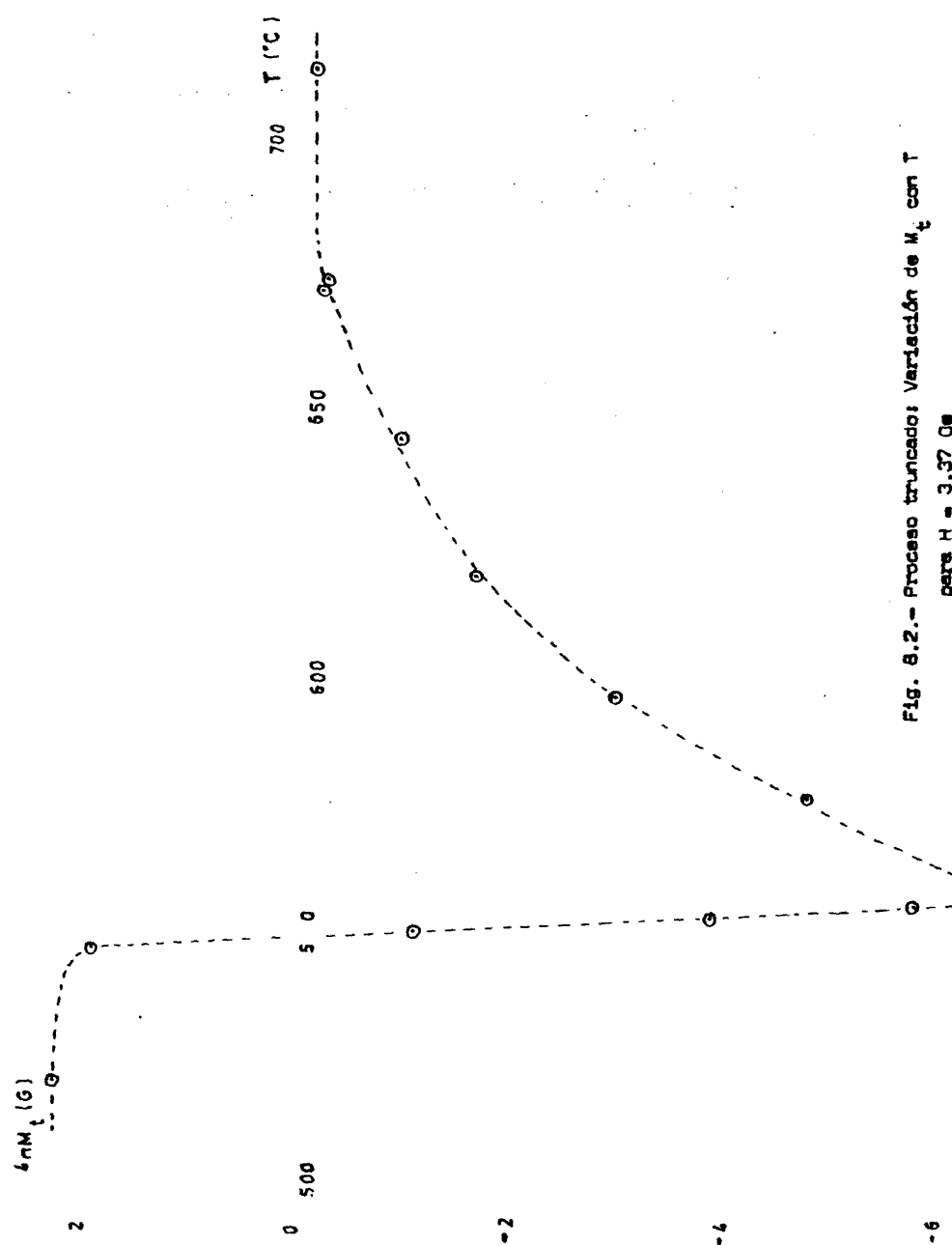
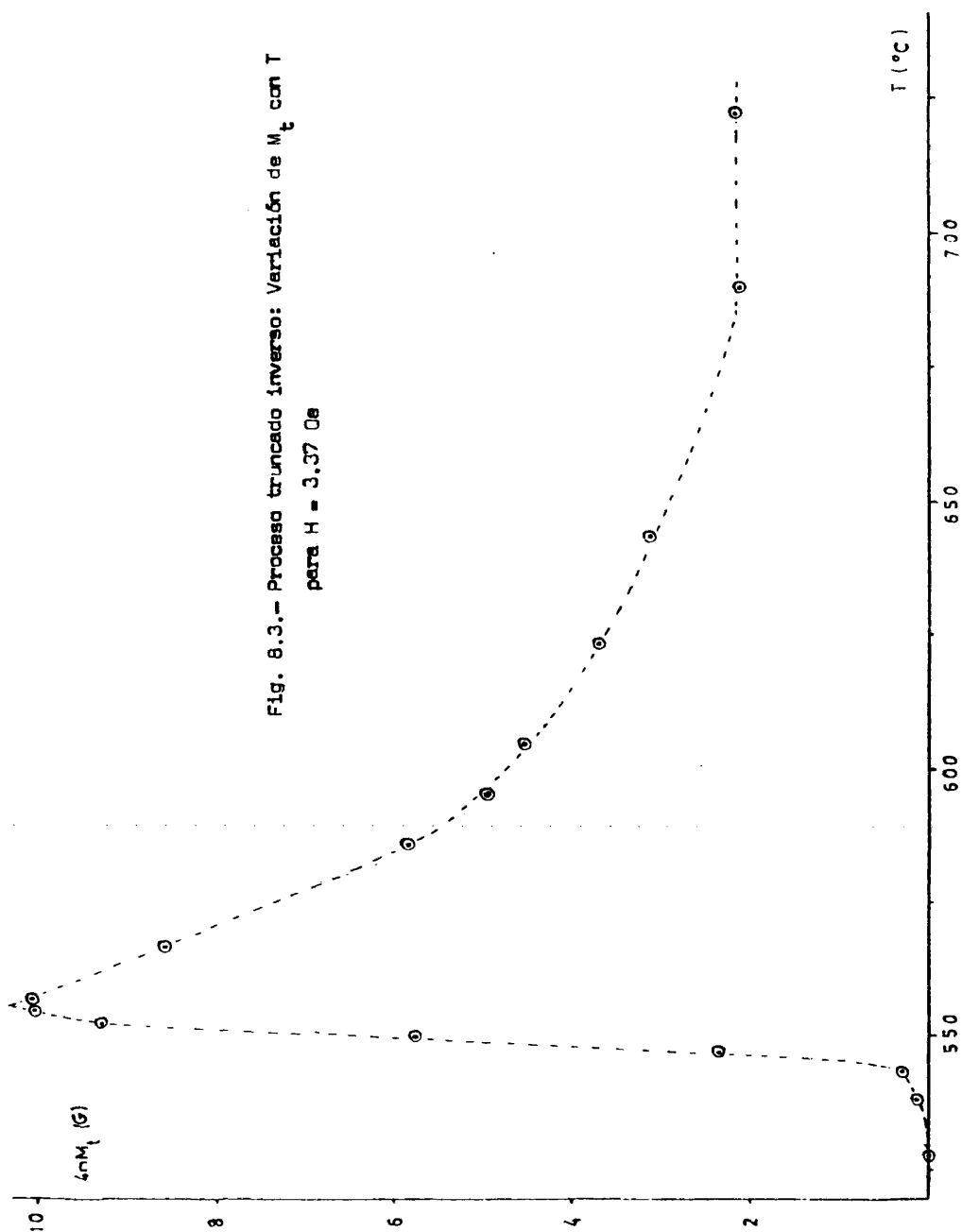


Fig. 8.2.- Proceso truncado: Variación de M_t con T
para $H = 3.37$ Os

Fig. 8.3.- Proceso truncado inverso: Variación de M_t con T
para $H = 3.37$ Oe



Los valores máximos obtenidos tanto para M_t positiva como negativa (véanse Fig. 7.10 y 7.11) son prácticamente iguales y del orden de magnitud del débil ferromagnetismo parásito del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual nos lleva a pensar, que, como sucede en el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sea un mecanismo de "canting de spines" el origen de M_t . A tal efecto, resulta significativo el hecho de que si bien una imanación del tipo M_t la presentan con nitidez las muestras preparadas con composición estequiométrica, los valores de dicha magnitud M_t experimentan un acusado incremento, precisamente, al disminuir el % de Ba, es decir, al aumentar el exceso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con respecto a la composición estequiométrica, según muestra la Fig. 7.17.

Como es sabido (59), la presencia de una MTR de pequeña magnitud en materiales predominantemente antiferromagnéticos plantea un problema especial desde el punto de vista de la anisotropía de canje. El origen de esta imanación neta puede ser debida a una o más fuentes entre las cuales se incluye un "canting" intrínseco del tipo Dzialoshinskii-Moriya.

4.- Para bajos valores del campo H_a , cuando éste se mantiene aplicado desde $T > T_M$ hasta temperaturas por debajo de T_M , se produce un raro fenómeno de autoinversión de M_t caracterizado por la temperatura $T_M = 563^\circ\text{C}$ a la cual tiene lugar la transición de fase magnética.

Con respecto a este interesante fenómeno de autoinversión de la MTR, reseñaremos que un comportamiento en cierta medida similar ha sido observado por Ishikawa y otros (60) en el sistema ilmenita-hematitas ($\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$), donde un orden-desorden atómico tiene lugar. Atribuyen dichos autores este comportamiento de la MTR al hecho de que los momentos magnéticos de la fase desordenada, región metastable que presenta una cierta movilidad de cationes, y los de la fase ordenada, están acoplados antiparalelamente debido a una interacción de supercanje.

Con respecto a la fase desordenada, en el caso de la ferrita de

Ba cabría quizá asignarla a la capa o subred 2b, donde se encuentran los iones Ba^{2+} y en la cual los Fe^{3+} ocupan estadísticamente dos posiciones separadas 0.156 \AA de la posición central, según ha sido observado por Townes (3). Sin embargo, debemos resaltar que la fenomenología de estos dos procesos de autoinversión de la MTR es muy diferente; así, mientras la M_t negativa observada por Ishikawa cambia y tiende a desaparecer con el tiempo de tratamiento térmico, la detectada por nosotros en la ferrita permanece prácticamente constante. Además, en el sistema $FeTiO_3 - Fe_2O_3$ no existe una clara definición de la temperatura de transición T_M , apareciendo los valores de M_t negativos en un intervalo variable de temperaturas ($T_c \pm \Delta T$) en torno a su temperatura de Curie, mientras en la ferrita de bario dicho intervalo, con valores negativos de M_t , se encuentra siempre por encima de $T_M \gg T_c$.

5.- Referente a la temperatura de transición T_M debemos resaltar su carácter invariante respecto a la estequiometría, ya que resulta ser prácticamente la misma para muestras con composición estequiométrica y cuando existen desviaciones de hasta un 5% por exceso o defecto de Ba^{2+} . Igualmente, para campos débiles, o sea, mientras aparece la autoinversión, T_M permanece también constante al variar el campo. Además, los valores de T_M definidos a partir del máximo de $M_t(+)$ y del mínimo de $M_t(-)$ prácticamente coinciden (véase Fig. 7.8). Sólo para valores superiores del campo aplicado; es decir, $H_a > 16.9$ (Oe), se observa un ligero desplazamiento de T_M definido a partir del mínimo de $M_t(-)$.

El hecho de que el fenómeno de autoinversión permanezca prácticamente invariable en la ferrita después de innumerables tratamientos térmicos, así como el carácter invariante de T_M , sobre todo con respecto a la estequiometría, nos induce a tomar T_M como una magnitud intrínseca de la ferrita de Ba. Esto permite interpretar los resultados obtenidos para M_t , si consideramos T_M como una temperatura de transición del tipo de la de Morin. Diremos al efecto, que análogamente a lo que sucede con T_M , la temperatura de Morin experimenta un pequeño desplazamiento al aumentar el campo. Sin embargo, re-

sulta a primera vista anormalmente alto el valor $T_M = 563^\circ\text{C}$ frente a la temperatura de Morin (-13°) del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Taseki e Iida (1961), y posteriormente Artman y otros (3) han interpretado la transición de Morin mediante dos anisotropías opuestas: K_F debida a la anisotropía de la estructura fina de los iones simples, la cual mantiene los spines en la dirección C $[111]$; y K_d de origen dipolar, que los orienta según el plano (111). Para $T > T_M$ resulta ser $K_F < K_d$, mientras que para $T < T_M$ se hace $K_F > K_d$. Tenemos así un cambio de signo de la constante K de anisotropía resultante, de forma que, cuando T disminuye y se pasa a través de T_M , los spines saltan de la dirección del plano (111) al eje $[111]$. El hecho de que $T_M = 563^\circ\text{C}$ en la ferrita de bario sea muy superior a la temperatura de Morin (-13°C) del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, es fácil de entender ahora, de acuerdo con la interpretación de Artman, si tenemos en cuenta que al aproximarnos a T_C , es decir, al ordenamiento ferrimagnético, la K_F en la ferrita debe hacerse mucho mayor que la K_F en el $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Modelo acerca de los mecanismos de imanación responsables de M_t

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas anteriormente, pensamos que los resultados experimentales correspondientes al fenómeno de MTR, caracterizado por la autoinversión de M_t , pueden ser interpretados de acuerdo con el siguiente modelo que esquematizamos en la Fig. 8.4.

A temperaturas T por encima de $T_{\text{máx}} \approx 740^\circ\text{C}$, en que el material de ferrita es sometido a un proceso de desimanación anhisterética, se alcanza un estado magnético totalmente desordenado que presenta una distribución aleatoria de los momentos magnéticos en toda la red de ferrita. Al descender la temperatura, para valores que pueden situarse sobre la temperatura de Néel del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($T_N = 692^\circ\text{C}$), aparecen dos fases, una desordenada y otra con ordenamiento antiferromagnético, cuyos spines están situados en el plano (111) perpendicular al eje C. Dicha fase antiferromagnética presenta un débil

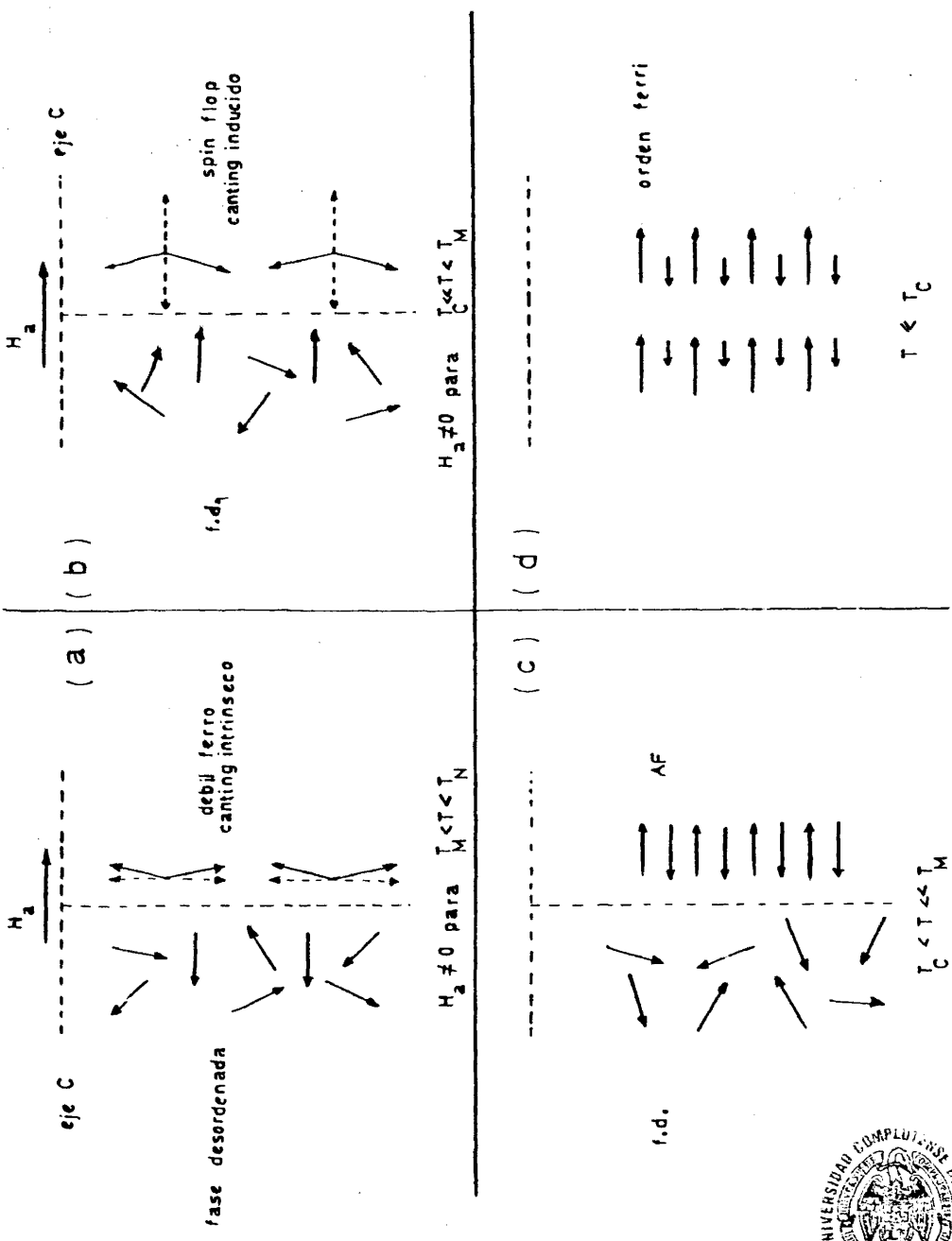


Fig. 3.4.- Modelo para explicar el comportamiento termorrenante en $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}\text{Ba}$.



ferromagnetismo parásito debido a un "canting" intrínseco, el cuál se muestra en la Fig. 8.4(a).

Con respecto a estas dos fases a que nos hemos referido, quizá convenga recordar, que, como apuntan Jacobs y Bean (59) al tratar de la anisotropía de canje en relación con la MTR, no es preciso pensar siempre en fases distinguibles químicamente en un sentido convencional; o sea, que, en nuestro caso concreto, no hay por qué suponer que la ferrita de Ba experimenta ningún tipo de descomposición química con separación de fases, dada la baja temperatura ($T_{\text{máx}} \approx 740^\circ\text{C}$) del tratamiento con respecto a la temperatura de obtención del material, comprendida entre 1000 y 1350 $^\circ\text{C}$.

Si en el intervalo $T_M < T < T_N$ se aplica un campo H_a , el débil momento ferromagnético debido al "canting intrínseco" da lugar en la fase desordenada, mediante un acoplamiento de supercanje, a un momento magnético de sentido contrario a H_a , como se muestra en la Fig. 8.4(a). De este modo, aún cuando el campo H_a deje de aplicarse a $T \geq T_M$, muy por encima de T_C , dicho momento de sentido contrario a H_a queda bloqueado por la interacción de supercanje, dando lugar así, al producirse el enfriamiento de la muestra, a una imanación M_t negativa.

Por otra parte, para temperaturas por debajo del valor crítico T_M , donde tiene lugar la transición de fase que suponemos análoga a la de Morin, el ordenamiento antiferromagnético tiene lugar según la dirección del eje C, como se muestra en trazo discontinuo en la Fig. 8.4(b), y por tanto, esta fase antiferromagnética no presenta ya ferromagnetismo parásito.

Veamos a continuación que sucede al aplicar un campo en el intervalo de temperaturas $T_M > T \gg T_C$. Para ello, en primer lugar, consideremos cual es el comportamiento que cabe esperar atendiendo solo a la fase antiferromagnética con spin según el eje C. Pues bien, como es sabido (62), en un antiferromagnético en general, el hecho de que para $T < T_N$ resulte ser $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ nos dice que el estado con spin formando ángulo recto con H_a re-

sulta de más baja energía. Así, cuando H_a es paralelo a la dirección del eje C, existirá una tendencia del spin a girar según la orientación perpendicular, como se muestra con trazos en la Fig. 8.5(b). Oponiéndose a este giro estarán las ligaduras de los momentos spin a la dirección C, debidas a la anisotropía cristalina. Por ello, cuando el campo incrementa, para un cierto valor crítico, estas fuerzas son vencidas y los momentos spin entonces se desploman (spin flop) de la orientación (a) a (b), estado este último que resulta inestable.

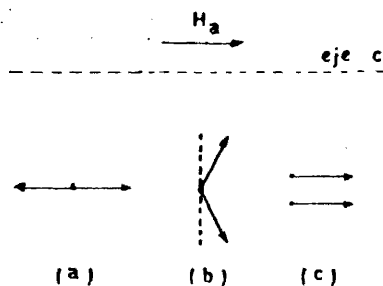


Fig. 8.5

Un ulterior incremento del campo hará girar los momentos spin ligeramente sacándolos de la orientación perpendicular, que finalmente alcanzará el estado (c).

Volvamos de nuevo al sistema (Fig. 8.4) formado por las dos fases: una antiferromagnética según el eje C y otra desordenada, o quizá ya con un cierto grado de orden de corto alcance en la dirección C. Al aplicar un campo H_a , para valores pequeños de éste, tenderá a producirse en la fase antiferro una transición "spin flop" de acuerdo con lo anteriormente expuesto, mientras que en la fase desordenada el campo inducirá un momento magnético que mediante el acoplamiento de supercanje entre fases dará lugar a un "canting inducido" en la fase AF, según se muestra en la Fig. 8.4(b). Dicho acoplamiento bloqueará la imanación M_t positiva, aunque el campo H_a haya sido anulado a una temperatura T superior a la temperatura de Curie T_c de la ferrita de bario.

Al descender suficientemente por debajo de T_M , o sea en el intervalo $T_c < T < T_M$, y aumentar la anisotropía del ordenamiento antife-

romagnético, como se muestra en la Fig. 8.4(c), la imanación M_t para campos bajos tenderá a anularse.

Finalmente, la Fig. 8.4(d) representa un orden de largo alcance ferrimagnético al alcanzarse la temperatura de Curie T_c de la ferrita de bario, por debajo de la cual tiene lugar el otro mecanismo, tipo I, de MTR debido a la transición SP-MD estudiada con anterioridad en el epígrafe 8.1.

8.3. Conclusiones

Con el presente trabajo, creemos haber contribuido considerablemente al conocimiento básico de los mecanismos de imanación termorremanente (MTR) y transiciones de fase magnéticas en los materiales ferrimagnéticos tipo M, como es la ferrita de bario por nosotros estudiada.

Por primera vez, ha sido posible identificar dos tipos de MTR que coexisten en dicha ferrita, y que presentan una muy diferente fenomenología y orden de magnitud, mediante técnicas experimentales propias, las cuales incluyen: en primer lugar, una adecuada compensación del campo magnético local hasta valores inferiores a 10^{-3} (Oe); así como también, una oportuna reflexión de los intervalos de temperatura en que el campo es aplicado.

Haciendo uso de estas técnicas, donde se analizan diversos procesos de MTR como son: normal, truncado, truncado-inverso y estrangulado, se han podido diferenciar las contribuciones debidas a cada uno de los dos mecanismos responsables de la MTR en el material. Esto ha permitido hacer medidas rigurosas por separado de ambos mecanismos, y estudiar detalladamente su variación con el campo y la temperatura, identificando así con claridad las transiciones de fase y parámetros característicos.

Con respecto a la MTR de mayor cuantía, típica de los materiales constituidos por conjuntos de partículas finas, encontramos que, para campos aplicados inferiores al campo magnético terrestre, la MTR es $6 \cdot 10^3$ veces mayor que la imanación remanente producida isotérmicamente (20°C) para iguales

valores del campo.

El mecanismo responsable de este tipo I de MTR, debido sin duda a una transición de fase SP-MD (superparamagnética-monodominio), queda caracterizado por una temperatura crítica, inferior a la de Curie, denominada de bloqueo y cuyo valor es $T_B = 443^\circ\text{C}$, con una relación $T_B/T_C = 0.987$.

Por otra parte, dada la linealidad de la función MTR(H) para campos muy débiles (a modo de dominio de Rayleigh), se ha definido la susceptibilidad irreversible termorremanente χ_{iR} como un parámetro adecuado para la caracterización de la termorremanencia tipo I. Dicha magnitud χ_{iR} , que varía con el tamaño de partícula, presenta un máximo para un diámetro crítico medio $D_c \approx 3 \mu$. Asimismo, para valores de la temperatura $T < T_B$, encontramos se cumple la relación $\chi_{iR} \sim (T_A - T)^{-\gamma}$ para un valor del exponente crítico $\gamma = 4/3$ (modelo tridimensional de Heisenberg).

El otro mecanismo de MTR, debido a un interesante y complejo proceso termorremanente que tiene lugar muy por encima de la temperatura de Curie del material, viene caracterizado por un curioso y raro fenómeno de autoinversión de la MTR a la temperatura crítica $T_M = 563^\circ\text{C}$, que interpretamos como una temperatura de transición del tipo de la de Morin. Es de destacar, que dicho fenómeno de autoinversión tiene lugar solamente para valores del campo inferiores a un campo crítico $H_0 = 16.9 \text{ (Oe)}$.

Con respecto a este segundo mecanismo de MTR, a la vista de la interpretación hecha de los resultados experimentales, creemos se debe a una interacción de supercanje entre dos fases magnéticamente diferentes: una desordenada, y otra con ordenamiento antiferromagnético, la cual presenta un débil ferromagnetismo parásito debido a un "canting de spin" del tipo D-M.

Finalmente, se propone un sencillo modelo teórico que da cuenta de la fenomenología de la MTR en la ferrita de bario.

APENDICE I

RELACION ENTRE TAMAÑO DE PARTICULA Y H_{ci} EN $Fe_{12}O_{19}Ba$

Se exponen y discuten en este Apéndice los resultados experimentales de diferentes autores, en relación con la variación de H_{ci} con el tamaño de partícula para muestras de ferrita de bario.

Con posterioridad a los más calificados trabajos experimentales que tratan este problema, G. Rowlands (1976) ha desarrollado un estudio teórico, según el cual, para partículas lo suficientemente grandes como para que aparezcan dominios invertidos sin la aplicación de un campo externo, el campo coercitivo intrínseco H_{ci} resulta ser proporcional a $1/L^{2/3}$.

Con el fin de contrastar las previsiones teóricas con los valores experimentales, hemos recogido en la Fig. I.1 los resultados más significativos obtenidos para la ferrita de bario por K.J. Sixtus y otros en (1956), B. T. Shirk (1971), y A. Martín (1964). En dicha gráfica, los valores del diámetro de partícula D , representados en abscisas, corresponden a los valores medios de D , los cuales han sido muy cuidadosa y detenidamente determinados.

Los valores más altos de H_{ci} , que corresponden a las medidas de B. Shirk y A. Martín, han sido obtenidos para muestras de ferrita preparadas a temperaturas relativamente bajas (800 - 900 °C), utilizando técnicas específicas como ya reseñamos en el epígrafe 1.3.

El máximo de H_{ci} , como puede observarse en la gráfica, se presenta para un valor crítico $D_c = 0.5_6 \mu$ que coincide prácticamente con el valor teórico, $D_c = 0.5_3 \mu$, calculado por nosotros en el apartado 1.3.

Por otro lado, para tamaños de partícula $D > D_c$, resultantes de la molienda de ferrita obtenida a alta temperatura por K. Sixtus, siguiendo un método convencional, se encuentra que la variación de H_{ci} con D se ajusta bien a una relación como la propuesta por G. Rowlands del tipo $H_{ci} \sim L^{-2/3}$ la cual se representa con trazo continuo en la Fig. I.1.

- 117 -

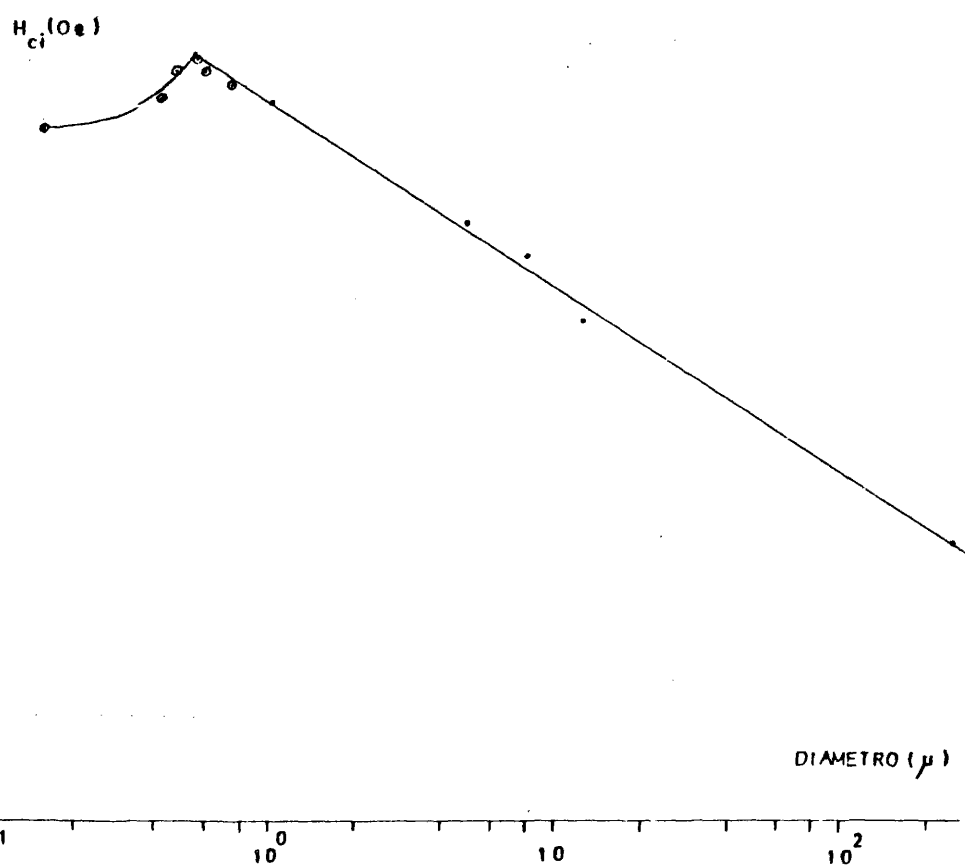


Fig. I.1.- Variación de H_{ci} con el tamaño de partícula en $Fe_{12}O_{19}Ba$

Dada la analogía en la técnica de preparación de las muestras anteriores con la utilizada por nosotros para las muestras de la serie H (véase Tabla III), dicha relación $H_{ci} \sim L^{-2/3}$ ha sido utilizada para determinar, a partir de la medida de H_{ci} , los valores del tamaño medio de partícula.

Así, para el máximo observado de χ_{iR} (véase Fig. 7.13), al que corresponde un campo $H_{ci} = 1750$ Oe, encontramos un tamaño crítico de partícula $D_R = 3.1 \mu$.

APENDICE II

ELABORACION DE DATOS PARA LA PROGRAMACION Y CALCULO DE M_R

Vamos a desarrollar aquí algunos tópicos, apuntados en el epígrafe 4.2 (sistemas de medidas magnéticas), en relación con el calibrado y factores de corrección introducidos en la elaboración de datos, acorde con la precisión de las medidas, para una adecuada programación y cálculo de la imanación remanente.

a) Método balístico

Puesto que en las medidas se ha utilizado una técnica de extracción, en la cual las variaciones de flujo son debidas exclusivamente a M , la expresión [4 - 4], sin el término en H , puede identificarse con la [4 - 2] si consideramos un carrito ideal de medida de sección eficaz S_m igual a la de la muestra, resultando

$$2 L_{12} \theta_m I_o / \theta_o = (1 - D_z) 4\pi M.N.S_m \quad [II - 1]$$

donde D_z es el factor desimanador según el eje del cilindro, delimitado por la muestra, a lo largo del cual se aplica H ; y θ_m la lectura para un carrito ideal de diámetro igual al de la muestra.

Si expresamos L_{12} (H), I (A), S (cm²) y M (G) resulta para el valor de la imanación la expresión:

$$4\pi M = 2.10^8 L_{12} \theta_m (I/\theta)_o / (1 - D_z) N.S_m \quad [II - 2]$$

Ahora bien, a fin de calcular θ_m , se ha tenido en cuenta la ley de variación de la señal de medida con el diámetro del carrito, justificada en el Apéndice III, según la cual podemos escribir en general

$$\theta_m^* = \theta^* + m \Delta r/r \text{ siendo } \theta^* = (I/\theta)_0 \theta \text{ y } \theta_m^* = (I/\theta)_0 \theta_m \quad [\text{II} - 3]$$

Reemplazando en [II - 3] los valores particulares θ_E^* y θ_I^* correspondientes a los dos carretes, exterior E e interior I, utilizados en las medidas de M, de radios r_e y r_i respectivamente, tenemos:

$$\theta_m^* = \theta_e^* + m (\Delta r/r)_e$$

$$\theta_m^* = \theta_i^* + m (\Delta r/r)_i$$

de donde

$$m = (\theta_i^* - \theta_e^*) / [(\Delta r/r)_e - (\Delta r/r)_i] \quad [\text{II} - 4]$$

resultando así para θ_m^* el valor

$$\theta_m^* = \theta_i^* + (\theta_i^* - \theta_e^*)(\Delta r/r)_i / [(\Delta r/r)_e - (\Delta r/r)_i] = \theta_i^* + (\theta_i^* - \theta_e^*)C \quad [\text{II} - 5]$$

donde C es una constante característica de la geometría de los carretes de medida.

Por otra parte, dado que las lecturas x, correspondientes a las desviaciones del balístico (GB), se miden sobre una regla graduada OX (véase Fig. II.1), cuya posición se identifica con la cuerda y no con el arco (1) de circunferencia con centro en GB; era preciso pasar de lecturas angulares θ a divisiones (x) de la escala, manteniéndose además la intensidad de calibrado I_c constante.

Se trata, pues, de pasar de $(I/\theta)_0 \theta$ a $(I/x)_c x$ mediante un factor de conversión tal que:

$$F(I/x)_c = (I/\theta)_o \theta \quad [II-6]$$

para el cual, teniendo en cuenta se cumple la relación

$$(I/\theta)_o = (I/\theta)_c$$

resulta el valor:

$$F = (x_c/x)(\theta/\theta_c) \quad [II-7]$$

donde θ y θ_c son las desviaciones angulares correspondientes a la medida de M y calibrado respectivamente.

A fin de calcular el factor F, considerando la disposición geométrica de la instalación de medida esquematizada en la Fig. II.1, se deducen las relaciones:

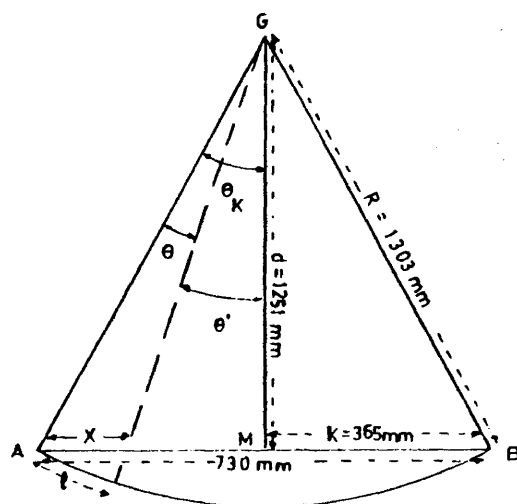


Fig. II.1

(a) para el caso $x \leq 365$ mm (b) cuando $x > 365$ mm

$$\theta = \theta_k - \theta'$$

$$\theta_k = \text{arc tg } (k/d)$$

$$\theta' = \text{arc tg } [(k-x)/d]$$

$$\theta = \theta_k + \theta'$$

$$\theta = \text{arc tg } (k/d)$$

$$\theta' = \text{arc tg } [(x-k)/d]$$

a partir de las cuales y teniendo en cuenta la expresión [II-7] resulta:

$$F = (x_c/x) \left\{ \text{arc tg } (k/d) \mp \text{arc tg } [(x-k)/d] \right\} / \left\{ \text{arc tg } (k/d) - \text{arc tg } [(k-x)/d] \right\} \quad [II-8]$$

donde la secuencia de signos superior corresponde a $x \leq 365 \text{ mm.}$, y la inferior a $x > 365 \text{ mm.}$, siendo en todos los casos $x_c < 365 \text{ mm.}$

Una vez conocido el factor F , finalmente, el valor de la imanación dado por [II - 2], teniendo en cuenta las relaciones [II - 4], [II - 5] y [II - 6], puede calcularse mediante la expresión:

$$4\pi M = \left[2 \cdot 10^8 L_{12} / (1 - D_z) N S_m \right] \left\{ (I/x_1)_c x_1 F_1 + \left[(I/x_1)_c x_1 F_1 - (I/x_e)_c x_e F_e \right] C \right\}$$

[II - 9]

Programadas las ecuaciones [II - 8] y [II - 9] para una calculadora HP, a partir de los valores S_m y D_z , característicos de cada muestra estudiada, así como de las lecturas de medida x_1 y x_e , y sus correspondientes calibrados x_{1c} y x_{ec} , se calcula la imanación M correspondiente a cada valor del campo efectivo dado por la expresión

$$H_e = H - D_z 4\pi M$$

b) Medidas con flúxmetro

Las lecturas con flúxmetro no precisan de calibrado previo, siempre que la resistencia del circuito de medida se mantenga constante e igual a 30Ω , pudiendo tomarse entonces el factor de escala F_0 del aparato.

En las medidas con el carrete interior I , dado que su resistencia es inferior al valor crítico $R_c = 30 \Omega$, se procedió a ajustar siempre dicho valor $R_c = 30 \Omega$, dentro de 0.2%, colocando en serie una resistencia adicional mediante una caja de resistencias PYE de décadas (escala mínima $\times 0.1 \Omega$). Aún cuando se trataba siempre del mismo carrete de medida I , era preciso compensar las pequeñas alteraciones de la resistencia de éste debidas a la variación de temperatura.

Con respecto al carrete exterior E , por tener una resistencia lig

ramente superior a la crítica, se operó siempre con una resistencia constante $R_e = 35 \Omega$, procediendo a su ajuste como en el caso anterior, y corrigiendo las lecturas θ_e mediante un factor (f_c) que refiere las mismas a $R_c = 30 \Omega$.

Si F_o es el factor de escala del aparato, teniendo en cuenta la relación [4 - 4] del epígrafe 4.2.1, puesto que las variaciones de flujo son debidas exclusivamente a M , resulta, para un carrete de medida con sección S_m igual a la de la muestra, la expresión:

$$\theta_m F_o = (1 - D_z) 4\pi M.N S_m$$

y teniendo en cuenta la relación [II - 5] con la condición $\theta^* = \theta F_o$, se obtiene finalmente

$$4\pi M = \left[\theta_i + (\theta_i - f_c \theta_e) C \right] F_o / N S_m (1 - D_z)$$

APENDICE III

LEY DE VARIACION DE LA SEÑAL CON EL RADIO DE LA BOBINA DE MEDIDA

Partimos de la hipótesis de que la muestra a medir se puede considerar como un dipolo de momento magnético \vec{u} , situado en el centro geométrico del carrete de medida. El vector inducción magnética \vec{B} , creado por ese dipolo a una distancia r , Fig.

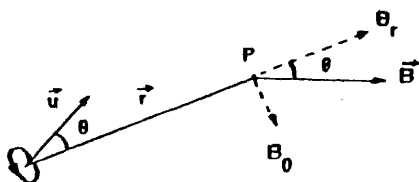


Fig. III.1.- Campo magnético debido a un dipolo en un punto P

III.1, tiene como componentes radial y tangencial respectivamente:

$$B_r = 2 \mu_0 |\vec{u}| \cos \theta / 4\pi r^3$$

$$B_\theta = \mu_0 |\vec{u}| \sin \theta / 4\pi r^3$$

En nuestro caso, dado que el ángulo $\theta = \pi/2$, y teniendo en cuenta que $B = \mu_0 H$, resulta: $H_\theta = u / 4\pi r^3$

Ahora bien, el flujo de H a través de un elemento de superficie ds , correspondiente a una corona circular comprendida entre r y $(r + dr)$, será:

$$d\phi = (u / 4\pi r^3) ds$$

y puesto que $s = \pi r^2$, $ds = 2\pi r dr$, resultando finalmente:

$$d\phi = (u / 4\pi r^3) 2\pi r dr = (u / 2 r^2) dr$$

Si la muestra de momento magnético u , tiene un radio r_m , la variación de flujo de H enlazado por la bobina de medida al variar el radio de ésta (Véase Fig. III.2) vendrá dado por:

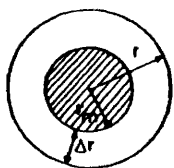


Fig. III.2

$$\Delta \phi_H = \int_{r_m}^r (u/2r^2) dr = (u/2r_m)(r-r_m)/r$$

y dado que, para un valor determinado de la imanación de la muestra, la magnitud $(u/2r_m) = k$ permanece constante, obtenemos finalmente:

$$\Delta \phi_H = k (r - r_m)/r = k \cdot \Delta r/r$$

Expresión totalmente concordante con los resultados experimentales.

APENDICE IV

EL PROBLEMA DEL CAMPO COMPENSADOR

La imposibilidad de apantallar totalmente un campo magnético nos lleva de modo ineludible a tener que contar con la presencia del campo magnético terrestre en las experiencias acerca de la MTR. Ahora bien, dados los órdenes de magnitud de los campos aplicados, en algunas de las medidas inferiores al campo terrestre, y la extraordinaria repercusión que por ello tienen las pequeñas oscilaciones del mismo en las medidas de la MTR, hemos procedido a la eliminación de los posibles efectos parásitos producidos por campos inducidos en la instalación de medida, mediante:

1º.- Apantallamiento magnético, creado por una doble carcasa ferromagnética, ya descrita al tratar del sistema de producción y control de MTR (véase capítulo 4), lo que nos permite reducir el campo local en el lugar de ubicación de la muestra a valores de un orden de magnitud inferior al campo magnético terrestre.

2º.- Control de las oscilaciones del campo local mediante su compensación hasta el orden de magnitud de la sensibilidad de nuestro sistema de medidas (10^{-3} Oe.), aplicando un campo contrario al campo local, llamado campo compensador, cuyos efectos anuladores han sido regularmente controlados. El experimento consiste en comprobar la ausencia de MTR (dentro de la sensibilidad de las medidas) en muestras sometidas a procesos térmicos similares a los de obtención de MTR, pero con el campo compensador como único campo aplicado.

La gráfica de la Fig. IV.1 recoge las oscilaciones a lo largo de un año del campo compensador; siendo muy notables los saltos u oscilaciones en los valores de dicho campo compensador, que de ningún modo pueden ser atribuidos a las variaciones del campo magnético terrestre.

$\times 10^{-2} \text{ H (Oe)}$

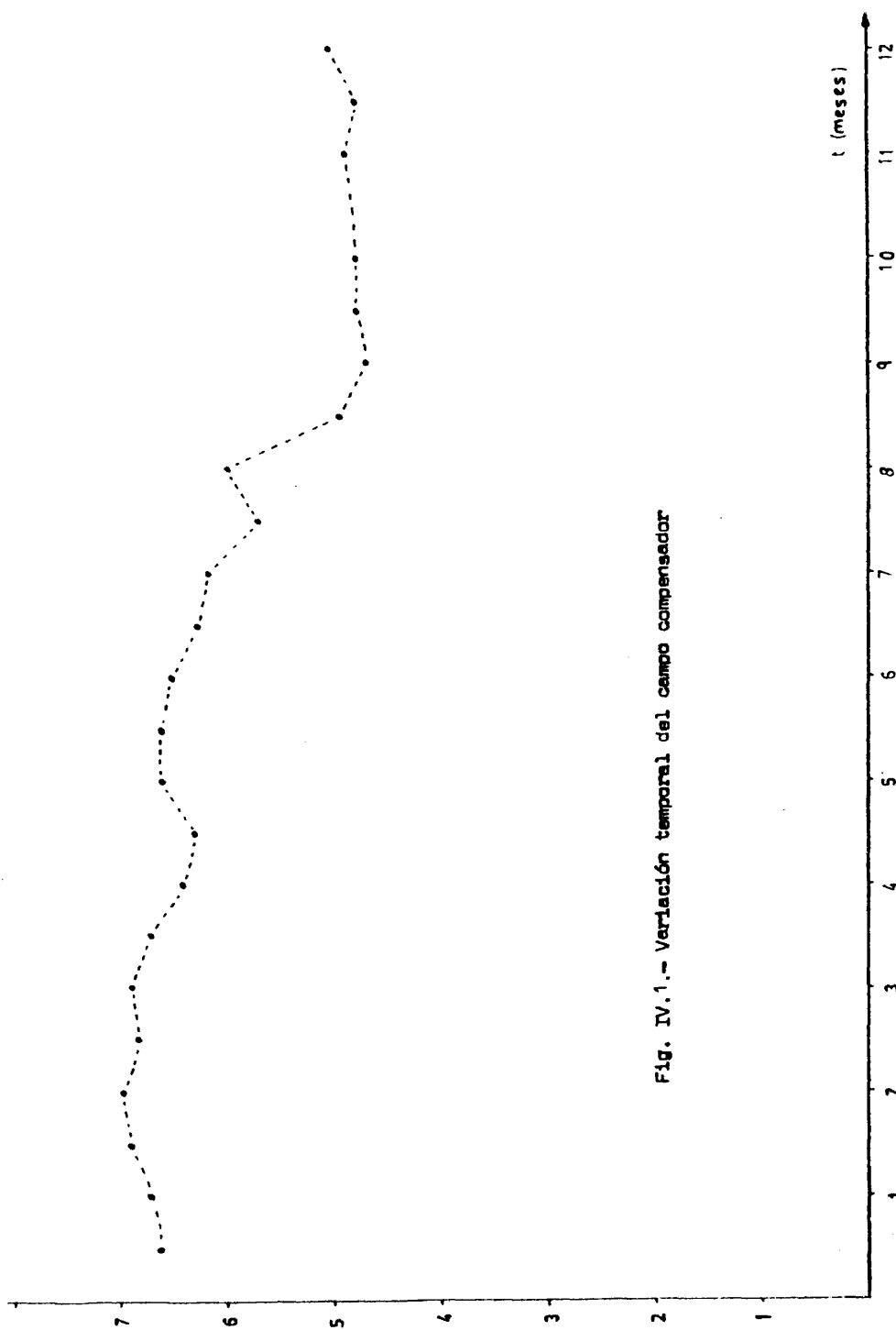


Fig. IV.1.- Variación temporal del campo compensador

En efecto, según los datos recogidos por el Anuario de Geomagnetismo del año 1976 (63), se establece como valor medio para el Observatorio Geofísico Central de Toledo $H_T = 43908$ nT, que corresponde a los valores de las componentes horizontal $H_h = 24996$ nT y vertical $H_v = 36099$ nT. Ahora bien, según dicho Anuario, la variación anual de H_T es inferior a 200 nT, lo que evidentemente señala una variación relativa inferior al 0.5 % a lo largo de todo ese año. Por otra parte, señalaremos que entre las tormentas magnéticas registradas existe una de las llamadas de "principio brusco", reseñada en el mes de mayo del citado año, con un orden de magnitud de los 200 nT, que, por tanto, es también inferior al 0.5 % del valor de H_T .

Por el contrario, las variaciones registradas por nosotros en el campo-compensador llegan a ser a lo largo de un año de hasta un 33 %, según puede apreciarse en la gráfica, donde además se observa algún salto de hasta un 18 % del valor del campo compensador, que justifican nuestra apreciación en cuanto a la imposibilidad de atribuir a las oscilaciones del campo terrestre las variaciones del campo local.

Podríamos apuntar algunas ideas en cuanto a las posibles causas de las variaciones observadas del campo local, pero pensamos, que la ubicación de nuestras instalaciones en un edificio destinado íntegramente a medidas, con sofisticados equipos, dificultan en la práctica el rastreo de los agentes perturbadores del campo local. Por otro lado, tampoco puede decirse que nuestro objetivo sea otro que la compensación de ese campo local, cosa que hemos conseguido de modo satisfactorio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Went, J.J. y otros; Rev. Tech. Philips, 13, 12, 361 (1951/52)
- (2) Adelsköld, V.; Arkiv. Kemi., Minerali, Geoli., 12A, 29 (1938)
- (3) Townes, W.D. y otros; Z. Krist., 125, 437 (1967)
- (4) Gorter, E.W.; Proc. Inst. Elec. Eng., 104, 255 (1957)
- (5) Albanese, G.; J. de Physique, 38, 4, C1-85 (1977)
- (6) Van Wieringen, J.S.; Rev. Tech. Philips, 28, 33 (1967)
- (7) Van Loef, J.J. y Van Groenon, A.; Proc. of the Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964, The Institute of Physics and the Physical Society, London, 646 (1965)
- (8) Albanese, G. y otros; Phys. Stat. Sol (a), 23, 351 (1974)
- (9) Streever, R.; Phys. Rev., 186, 285 (1969)
- (10) Nematishvili, M.I. y otros; Sov. Phys. Sol. State, 13, 2137 (1972)
- (11) Stoner, E.C. y Wohlfarth, E.P.; Phil. Trans. Roy. Soc. London, 240A, 599 (1948)
- (12) Smit, J. y Wijn, H.P.J.; Ferritas, Paraninfo, Madrid 1965, pág. 230
- (13) Martín Blanco, A.; "Toda una vida de Magnetismo" Homenaje al Prof. S. Velayos, Universidad Complutense de Madrid (1978) pág. 131.
- (14) Neel, L.; Compt. Rend. Acad. Sci., 244, 1550 (1947)
- (15) Martín Blanco, A. y Carmona, F.; IEEE Trans. Magn., 4, 259 (1968)
- (16) Smit, J. y Wijn, H.P.; Ferritas, Paraninfo, Madrid 1965, pág. 75
- (17) Herpin, A.; Théorie du Magnétisme, Presses Universitaires de France, Paris-VI (1978), pág. 647
- (18) Kneller, E.; Magnetism and Metallurgy, vol. 1, Academic Press, N.Y. y London 1969, cap. VIII
- (19) Kittel, C.; Phys. Rev., 73, 810 (1948)
- (20) Néel, L.; J. Physique, 17, 250 (1956)
- (21) Rowlands, G.; Ph.D. Thesis University of Leeds (1956)
- (22) Rowlands, G.; J. Phys. D: Appl. Phys., 9, 1267 (1976)

- (23) Sixtus, K.J. y otros; J. Appl. Phys., 27, 9, 1051 (1956)
- (24) Shirk, B.T.; IEEE. Trans. Magn., 7, 3, 669 (1971)
- (25) Martín Blanco, A.; Rev. Cien. Apl., 89, 511 (1962)
- (26) Shirk, B.T.; Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University (1968)
- (27) Brown, W.F.; Fluctuation Phenomena in Solids, Cap. 2, Academic Press. N.Y. (1965)
- (28) Elmore, W.C.; Phys. Rev., 54, 1092 (1938)
- (29) Néel, L.; Compt. Rend. Acad. Sci., 228, 664 (1949)
- (30) Thellier, E.; Ann. Inst. Phys. Globe, Paris, 16, 157 (1938)
- (31) Néel, L.; Advan. Phys. 4, 191 (1955)
- (32) Néel, L.; Ann. Geophys., 5, 99 (1949)
- (33) Mayer, L.; J. Appl. Phys., 29, 10, 1454 (1958)
- (34) Berkowitz, A.E. y Meiklejohn, W.H.; IEEE Trans. Mag., 11, 4, 996 (1975)
- (35) Waring, R.K.; J. Appl. Phys., 42, 1763 (1971)
- (36) Ono, M., Kobayashi, F. y Sugaya, H.; IEEE Trans. Magn., 8, 3, 399 (1972)
- (37) Newman, J.J. y Katz, E.R.; IEEE Trans. Magn., 15, 2, 967 (1979)
- (38) Unger, W.K. y Rath, R.; IEEE Trans. Magn., 7, 4, 885 (1971)
- (39) Minnaja, N.; AIP Conf. Pro., C.D. Graham y J.J. Rhyne Eds. Nueva York nº 10, parte 2, pag. 1435 (1972)
- (40) Unger, W.K.; Int. J. Mag., 3, 43 (1972)
- (41) Hirsch, A.R. y Eliezer, Z.; IEEE Trans. Magn., 4, 3, 249 (1968)
- (42) Martín, A. y Carmona, F.; IEEE Trans. Magn., 4, 3, 255 (1968)
- (43) Jeep, W.F.; AIP Conf. Proc., C.D. Graham y J.J. Rhyne Eds. Nueva York nº 5, pag. 786 (1971)
- (44) Zener, C.; Phys. Rev., 96, 1335 (1954)
- (45) Kurtzig, A.J. y otros; J. Appl. Phys., 42, 4, 1804 (1971)
- (46) Meiklejohn, W.H.; J. Appl. Phys., 33, 1328 (1962)
- (47) Néel, L.; Ann. Phys., 2, 61 (1967)
- (48) Danan, H. y otros; J. de Phys. C1-1971, Supp. 2-3, 32 (1971)
- (49) Thellier, E. y Thellier, D.; Ann. Geophys., 15, 285 (1959)

- (50) Stacey, F.D.; Phil. Mag., 3, 1391 (1958)
- (51) Banerjee, S.K.; IEEE Trans. Magn., 12, 4, 266 (1976)
- (52) Levinson, L.M., Luban, M. y Shtrikman, S.; Phys. Rev., 177, 864 (1969)
- (53) Kollie, T.G. y otros; Rev. Sci. Instrum., 48, 5, 501 (1977)
- (54) Zato, J.; "Comparación de las imitaciones longitudinal y circular en muestras ferromagnéticas tubulares". Tesis de Licenciatura, Univ. Complutense, Madrid (1974)
- (55) Pinto, I.; "Patrones para el calibrado de un magnetómetro de muestra vibrante (M.M.V.)". Tesis de Licenciatura. Univ. Complutense, Madrid (1972)
- (56) Martín Blanco, A. y Carmona, F.; Rev. Electr. y Fis. Aplic., Vol. XIII 2, 89 (1970)
- (57) Schieber, M.M.; Selected Topics in Sol. Sta. Phys., Vol. VIII. Experimental Magnetochemistry. North-Holland. Amsterdam, 1967, pág. 171.
- (58) Poon, S.J. y Durand, J.; Phys. Rev. B, 16, 1, 316 (1977)
- (59) Rado, G.T. y Suhl, H.; Magnetism, Vol. III, Academic Press, New York (1963), pág. 332
- (60) Ishikawa, Y. y Syono, Y.; J. Phys. Chem. Solids, 24, 517 (1963)
- (61) Craik, D.J.; Magnetic Oxides, Vol. 2, John Wiley, London (1975), pág. 664
- (62) Cullity, B.D.; Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, London (1972), pág. 239
- (63) Instituto Geográfico Nacional; Anuarios de Geomagnetismo, año 1976. Madrid (1980)

